n 31

ROK XI STYCZEŃ 1927 NR 1

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

REDAKTOR
DR. KAZIMIERZ KLING
PROF. UNIW. J. K. WE LWOWIE

CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY
WARSZAWA

TREŚĆ

ADRES ADMINISTRACJI: (prenumerata i dostawa pisma reklamacje, sprawy ogłoszeń i t. p.) WARSZAWA, ŻOLIBORZ, ul. ŁĄCZNOŚCI. TEL. 23-08.

ADRES REDAKCJI: (manuskrypty, rysunki, korespondencja z autorami) PROF. DR. KAZIMIERZ KLING, LWÓW, ul. DŁUGOSZA 6.

OD REDAKCJI

W dziale głównym Przemysłu Chemicznego drukujemy z zasady wyłącznie artykuły oryginalne, które nie ukazały się jeszcze nigdzie w druku.

Rękopisy nadsyłane powinny być pisane pismem wyraźnem (o ile można maszynowem—po dokładnem przejrzeniu przez autora) po jednej stronie kartek, z odstępem między wierszami. Cytaty należy podawać według skrótów uchwalonych przez Unję Międzynarodową (patrz Roczniki Chem. 2, 5/1922).

Redakcja prosi pp. Autorów o umieszczanie na końcu Swych oryginalnych artykułów obok streszczenia polskiego także krótkiego streszczenia w języku angielskim, francuskim lub niemieckim, zaopatrzonego tytułem pracy w tym samym języku.

Autorom prac oryginalnych dostarczamy bezpłatnie 25 sztuk odbitek. Większe ilości odbitek mogą autorowie zamówić w redakcji na koszt własny, zaopatrując manuskrypt odpowiednią wzmianką.



Fot. Huberowie, Lwów

PROF. DR h. c. IGNACY MOŚCICKI

PREZYDENT RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

INICJATOR I TWÓRCA CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM CHEMICZNEGO INSTYTUTTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ZESZYT 1. LWÓW, STYCZEŃ 1927. ROCZNIK XI.

REDAKTOR: PROF. Dr KAZIMIERZ KLING

LUDWIK WASILEWSKI.

PROF. DR h. c. IGNACY MOŚCICKI, PREZYDENT RZECZYPOSPOLITEJ I JEGO DZIAŁALNOŚĆ NA POLU NAUKI I PRZEMYSŁU.

Choćby tylko pobieżne przestudjowanie wyników dotychczasowej działalności naukowej i techniczno-przemysłowej, obecnego Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej, Prof. Dr h. c. Ignacego Mościckiego, wpływa wprost onieśmielająco na tego, który studjum owo przeprowadza.

Uderzającym jest ogrom pracy, wyłożonej przez jednego człowieka na roztrząsanie i rozpracowywanie tak ważnych i licznych zagadnień.

Ze szczególnym zamiłowaniem Prezydent Mościcki zabiera się zawsze do problemów wielkich, gdzie całe działy czekają na opracowanie. Jakkolwiek i tematy mniejsze niekiedy zajmują Prezydenta, to jednak niezdolne są one porwać i przejąć go w tym stopniu, w jakim to czynią problemy wielkie.

Początkowe okresy pracy Prezydenta, odnoszą się do ściśle naukowych i teoretycznych badań, które same w sobie mogą tworzyć przedmiot specjalnych, wyczerpujących studjów dla kompetentnych fachowców z kilku różnych dziedzin techniki i nauki, przedewszystkiem zaś dla elektrotechników. Stanowią one z reguły punkt wyjścia dla pomysłów i rozwiązań całego szeregu problemów czysto technicznych, mających zwykle wielkie znaczenie dla postępu w dziedzinie produkcji i życia przemysłowego.

Jedną z wybitnych cech profesora Mościckiego jest zdolność do niezmiernie łatwego stosowania zasad, oraz metod czysto naukowych do techniki i przemysłu.

Ta umiejętność posługiwania się prawami fizyki i chemji przy rozwiązywaniu zagadnień technologicznych, w połączeniu z uporem, bezwzględną konsekwencją, i niesłychaną pracowitością, pozwoliła na osiągnięcie tych świetnych rezultatów, których świadkami jesteśmy obecnie.

Niezwykle żywy umysł Profesora nie mógł poprzestać i ograniczyć się do jakiegoś działu pracy i zasklepienia się w nim. [9]) *)

Niezależnie zatem od różnorodnych tematów naukowych i technicznych, które w ciągu swego życia Profesor podejmuje i często tak szczęśliwie rozwiązuje, zaznacza się również wybitnie jako pierwszorzędny pedagog, kształcący cały szereg pracowników podczas swej działalności na Politechnice we Lwowie i w stworzonym przez siebie Chemicznym Instytucie Badawczym, [8]) oraz jako na wielką, europejską miarę zakrojony organizator zakładów przemysłowych, które dzisiaj przedstawiają najpoważniejsze placówki rodzimej produkcji.

Niezmiernie wrażliwy i spostrzegawczy już od zarania swej młodości, buntował się przeciwko istniejącemu wówczas stanowi rzeczy, mianowicie przeciwko niewoli, w jakiej kraj przebywał i przeciwko niemożności pracy w Polsce, dla Polaków.

Bunt ten przypłacił, jak wielu wielkich naszych ludzi tem, że musiał przerwać rozpoczęte studja na Wydziale Chemicznym w Rydze i uciekać za granicę carskiej Rosji.

Przez kilka lat zmuszony był tułać się po Europie nieraz w wielkim niedostatku, aż dopiero w roku 1897 osiadł we Fryburgu Szwajcarskim, jako asystent prof. Kowalskiego, kierownika katedry fizyki na tamtejszym Uniwersytecie.

Tutaj rozpoczyna się pierwszy okres naukowej pracy Prof. Mościckiego, gdzie wykonuje szereg prac doświadczalnych w zakresie elektrofizyki.

W owym czasie staje się niezmiernie głośnym zagadnienie wiązania azotu, podniesione przez lorda Rayleigh'a, a rozwijane dalej przez Sir Williama Crookes'a, który przepowiadał rychłe wyczerpanie się saletry chilijskiej.

Ten kolosalny problem nie pozostał bez wpływu na Prof. Mościckiego. Z właściwą sobie pasją zabiera się On do zagadnienia utlenienia azotu powietrza podczas wyładowań elektrycznych w łuku.

Szczupłe stosunkowo fundusze nie pozwalały jednak narazie na rozwinięcie pracy w należytym tempie i dopiero intensywne próby i doświadczenia zostają przez Profesora przeprowadzane od roku 1901, kiedy to dzięki uprzejmości ówczesnego profesora we Fryburgu p. Józefa Kowalskiego i pełnemu zrozumieniu rządu kantonalnego, oddano do celu tych badań obszerne laboratorjum w gmachu uniwersyteckim, zaopatrzone bogato w apa-

---

*) Odnośniki oznaczają liczby porządkowe zestawienia publikacyj, podanego na końcu artykułu.

raturę i energję elektryczną. Celem finansowania prac Prof. Mościckiego utworzyła się Spółka pod nazwą „Société de L'acide Nitriques à Fribourge“, naco złożono 90.000 frs. kapitału, przeważnie polskiego.

Pierwszym tematem, który Profesor podjął dla wspomnianego Towarzystwa, był kwas azotowy z powietrza i wody przy użyciu energji elektrycznej. Była to próba wielkiego wysiłku, to też pracował nad tym problemem prawie bez wytchnienia. Całe dnie eksperymentował, a po nocach przygotowywał teoretyczne podstawy do dalszych badań.

W publikacjach, które w tym czasie Profesor ogłosił bądź sam, bądź też z innymi badaczami, oraz w zgłoszeniach patentowych, zawarta jest oczywiście tylko cząstka całego ogromu myśli i wyników prac nad podjętemi problemami, ale i tego już wystarczy, ażeby zorjentować się, że zagadnienie podejmuje człowiek wielkiej miary.

Pracę rozpoczął Profesor od badań nad wpływem wysokości napięcia elektrycznego, częstości zmian (frekwencji) i natężenia prądu, na wydajność tlenku azotu z powietrza podczas przejścia przez łuk.

Wyniki tej pracy ogłosił Profesor po całym szeregu doświadczeń i badań wspólnie z prof. Kowalskim. [1])

Wnioski z tej pracy wyprowadzone, zostały ujęte mniej więcej następująco:

Najlepsze warunki tworzenia *NO* otrzymuje się przy stosowaniu napięcia około 50.000 V, natężenia około 0,05 Amp. oraz frekwencji 6000—10.000 zmian na sekundę. Wówczas uzyskuje się z 1 KW/godz. 52 *gr* HNO_3. Ponieważ te rezultaty wykazywały już możliwość technicznej realizacji problemu, przeto pierwszą myślą było stworzenie trwałego łuku niegasnącego, możliwie dużego, któryby pozwalał na przeprowadzenie dowolnie wielkiej ilości powietrza i podgrzanie go do odpowiednio wysokich temperatur. Wychodząc z założenia, że każdy płomień daje mniej lub więcej zjonizowane powietrze, przez które już łatwo może nastąpić wyładowanie elektryczności w formie łuku, zgłasza profesor jeden z pierwszych patentów na Szwajcarję, w którym zastrzega, że można uzyskać trwałe wyładowanie, o ile pomiędzy dwiema końcówkami ustawimy płomień motylka gazowego. [24]) Nie dawało to jednak zupełnie dobrych rezultatów, przeto, po wielu próbach zgłasza dalsze patenty, w których proponuje uzyskanie trwałego wyładowania przez odpowiedni układ kondensatorów i samoindukcji, [29]) oraz przez odpowiednią kombinację koła niskiego napięcia z kołem wielkiej frekwencji i wysokiego napięcia. [26])

W tym mniej więcej czasie wychodzą prace nad stanem równowagi pomiędzy N_2, O_2 i *NO* w wysokich temperaturach, i szybkością rozkładu tlenku azotu. Z prac tych wynika, że im wyższą jest temperatura, tem wyższą staje się koncentracja *NO*, czyli równowaga przesuwa się na prawo w równaniu;

$$N_2 + O_2 = 2\,NO.$$

Powinno się zatem zastosować możliwie wysoką temperaturę, ażeby dojść do możliwie wysokiej koncentracji *NO* w gazach poreakcyjnych. Jednakże po wyjściu ze sfery wysokich temperatur, gazy stopniowo ochładzają się, a tem samem i utworzony już *NO* ma tendencję rozkładania się do koncentracyj, odpowiadających właśnie owym niższym temperaturom. Szybkość tego rozkładu jak i tworzenia się tlenku azotu zależy również od wysokości temperatury.

Im niższą jest temperatura tem mniejszą staje się szybkość rozkładu, a poniżej 1000° *C* jest już tak małą, że staje się, praktycznie biorąc, zupełnie bez znaczenia.

Jasnem tedy było, że płomień elektryczny zwykły, który posiada piękną aureolę o całej skali, zniżających się temperatur, a przez które ogrzany gaz musi przejść, ażeby dostać się do zupełnie niskich temperatur, nie byłby w tym wypadku na miejscu. Przeciwnie potrzebny jest tutaj płomień o jednej tylko strefie najwyższej temperatury, gdzie uzyskuje się gazy o składzie, odpowiadającym równowadze najkorzystniejszej odnośnie do zawartości *NO*. Gazy takie, schłodzone nagle poniżej temperatury 1000° *C* składu już nie zmieniają.

Rozważania te nasunęły Prof. Mościckiemu myśl zastąpienia spokojnego płomienia elektrycznego przez płomień wirujący. [22]) Mianowicie łuk elektryczny prądu zmiennego, o ile znajdzie się w polu magnetycznem, którego linje biegną prostopadle do kierunku prądu, otrzymuje impuls do ruchu, przecinającego owe linje magnetyczne. W wypadku zastosowania elektrod o odpowiedniej konstrukcji, ruch ten staje się wirowym. Ze względu na szybkość, z jaką wiruje płomień, napotykający na swej drodze minimalne opory, cała aureola pośrednich temperatur znika, a otrzymuje się tarczę najwyższej temperatury, przez którą teraz przepędzać można powietrze.

Na podstawie tych dociekań i szeregu żmudnych doświadczeń, opracował Profesor nową formę pieca, którą zgłosił do ochrony patentowej jako „Aparat do otrzymywania *NO* na drodze elektrycznej". [25, 33]) Przy każdem przechodzeniu prądu przez punkt zerowy, można było spodziewać się zagaśnięcia łuku, więc stosuje jeszcze Profesor w tym patencie zapalanie łuku płomieniem gazu świetlnego. Ponieważ zwykłe chłodzenie powietrza, przepędzonego przez płomień wirujący, nie wystarczało, opracowuje najpierw chłodzenie komory, stanowiącej dno, [30]) następnie wypróbowuje wprowadzanie powietrza poza sferę najwyższej temperatury, ażeby uzyskać średnią koncentrację *NO* z jednoczesnem ochładzaniem, wreszcie ponieważ elektrody nie mogły znieść tak wysokiej temperatury — stosuje chłodzenie elektrod wodą. [32])

Po tych wyczerpujących i systematycznych badaniach, oraz po całym szeregu przejściowych konstrukcyj, dochodzi Profesor Mościcki do kształtu pieca obecnie używanego, posiadającego mechanizm funkcjonujący precyzyjnie.

Piec ten znalazł również zastosowanie nietylko do utleniania azotu, lecz i do całego szeregu innych reakcyj gazowych. [40, 22]).

Równolegle z udoskonaleniem pieca ze względu na przebiegające tam reakcje opracowuje Profesor i inne zagadnienie.

Chodziło o to, że każdy łuk tworzy krótkie spięcie, a jednak ilość przepływającej energji musi być unormowana, według zapotrzebowania, odnośnie do ilości przepędzanego medjum gazowego. Otóż dla ograniczenia natężenia przepływającego prądu należało załączyć dławiki samoindukcyjne, które mogłyby stawiać odpowiedni opór. Dławiki te jednak powodują przesunięcia faz i wywołują straty energji.

Dla uniknięcia tego zjawiska i wyrównania faz należało wstawić w koło prądu kondensatory. Okazało się wówczas, że ani w technice stosownych kondensatorów na wysokie napięcia nie było, ani teoretycznie materjał odpowiedni nie był przygotowany. Zupełnie zatem ubocznie zabiera się Profesor do opracowania potrzebnych kondensatorów i przeprowadza w tej dziedzinie specjalne studja i doświadczenia. Badania te okazały się niezmiernie cenne i ważne zarówno dla samej rozbudowy problemu azotowego, jak też i dla teorji, oraz praktyki elektrotechnicznej. [2])

Próby, które Profesor przeprowadził z dotychczas używanemi kondensatorami, mającemi kształt płytki szklanej z dwoma okładkami, wykazały niezmiernie ciekawe zjawisko, mianowicie: że istnieją dwa rodzaje przebicia dielektryków, jedno to przebicie na krawędzi przewodników, drugie zaś przebicie w środku. Różnice w napięciach potrzebnych dla przebicia na krawędzi i w środku płyt szklanych jednakowej grubości — były ogromne i tak: np. szkło grubości 0,5 mm zostało przebite na brzegu przy napięciu 11.700 voltów; szkło grubości 0,5 mm zostało przebite w środku przy napięciu 67.100 voltów.

Wiadomą jest rzeczą, że napięcie przebijające wzrasta z grubością dielektryku, odwrotnie natomiast pojemność kondensatora wzrasta tem więcej im cieńszy stosujemy dielektryk. [5])

Otóż, ażeby te dwie sprzeczności pogodzić i dać możliwie pojemne kondensatory na bardzo wysokie napięcia, trzeba było obmyśleć dla nich specjalny kształt, któryby pozwolił znieść na krawędzi wysokie napięcie, odpowiadające grubej ściance dielektryku, przy jednoczesnym zachowaniu dużej pojemności, właściwej cienkiej ściance. Najwłaściwszą formę podał Profesor następującą: kondensator stanowi rurę cienkościenną z jednej strony zatopioną, natomiast z drugiej wydłużoną w wąską lecz grubościenną szyjkę. Wewnątrz i zewnątrz rura ta była dokładnie wysrebrzona elektrolitycznie, a dla trwałości powierzchni jeszcze pomiedziowana. [27])

Pracę nad tym problemem należy zaliczyć do najbardziej szczęśliwie zakończonych, zarówno pod względem teoretyczno-naukowym, jak też i przemysłowo-technicznym. Dokładne opracowanie i wykończenie zupełne wszystkich

szczegółów konstrukcyjnych dało światu pierwsze i zdaje się dotychczas jeszcze najlepsze kondensatory na wysokie napięcie. *)

Dla budowy kondensatorów i eksploatacji tego wynalazku postawiono dużą fabrykę we Fryburgu pod firmą: „Société Generale des Condensateurs Electriques à Fribourg", dla której Profesor był zmuszony opracować oprócz modeli kondensatorów i same urządzenia potrzebne do ich fabrykacji. [6])

Była to wtedy jedyna fabryka tego rodzaju.

Dostarczała ona na rynek światowy swe wyroby do zabezpieczenia sieci przewodów elektrycznych przeciw przepięciom spowodowanym wyładowaniami atmosferycznemi, [7]) oraz jako baterje kondensatorów do wielkich stacji radjotelegraficznych. Największa wtedy na świecie baterja dla stacji radjotelegraficznej na wieży Eiffel wybudowana na 10.000 voltów napięcia, pochodziła z tej fabryki.

Dziedzina elektrotechniki zajęła profesora tak dalece, że zaczął się interesować problemami, które już nie pozostawały w bezpośredniej łączności z zagadnieniem wiązania azotu. Równolegle zatem z pracą nad kondensatorami prowadzi badania nad urządzeniami ochronnemi dla sieci elektrycznych, [3]) bezpiecznikami, wentylami elektrycznemi, wprowadzonemi do techniki pod nazwą wentyli Giles'a, powierzchniowemi wyładowaniami, przepięciami i nad całym szeregiem innych zagadnień.

W tej dziedzinie tworzy wiele zupełnie oryginalnych aparatów, które dotychczas są używane, a zawdzięczają swe pochodzenie właśnie Profesorowi Mościckiemu. Podaje nadzwyczaj trafnie wyjaśnienia dla wielu zjawisk z zakresu elektrofizyki, w szczególności dla wyładowań powierzchniowych na niektórych dielektrykach.

Wyjaśnienia te poparte precyzyjnemi i efektownemi eksperymentami posłużyły za podstawę do stworzenia niektórych teorji w elektrotechnice. **)

Po ostatecznem rozwiązaniu części elektrotechnicznej problemu azotowego, przyszła kolej i na inne działy, z których najważniejsze były urządzenia absorbcyjne.

Chodziło o to, ażeby tak rozcieńczone tlenki azotu jakie otrzymuje się po przeprowadzeniu powietrza przez piec, w możliwie ekonomiczny sposób i z uwzględnieniem specjalnych reakcyj, zachodzących w ciągu procesu, przeprowadzić na jaknajbardziej stężony kwas azotowy. [15])

Po wielu próbach i zmianach konstrukcyjnych udało się Profesorowi opanować zagadnienie nadzwyczaj szczęśliwie.

Nowe urządzenia absorbcyjne, nadające się doskonale i do różnych

---

*) Drewnowski „O zastosowaniu kondensatorów Mościckiego w elektrotechnice" Czas. Techn. 1907 Nr. 8 i 10.

Drewnowski „Kondensatory Mościckiego i ich zastosowanie" Czas. Techn. 1910 wrzesień.

**) Drewnowski „Prof. I. Mościcki" „Przegląd Elektrotechniczny" 1924.

innych produkcyj chemicznych, przewyższyły swojem działaniem prawie dziesięciokrotnie dawniej używane. [20, 21])

Jakkolwiek już w roku 1904 powstaje urządzenie modelowe fabryczki kwasu azotowego w Vevey na 100 *KM*, to jednak dopiero w lecie 1908 roku, gdy cały problem był już opanowany, przystąpił Profesor na podstawie ekspertyzy do budowy dużej (na 2.500 *KM*) fabryki kwasu azotowego w Chippis dla potężnego towarzystwa szwajcarskiego pod firmą: „Aluminium-Industrie A. G. Neuhausen". W roku 1910 wyszła pierwsza cysterna skoncentrowanego kwasu, wyprodukowanego metodą elektrochemiczną. (Fabryka oparta o system Birkelanda wcześniej powstała, ale była w stanie produkować tylko sole kwasu azotowego i nie duże ilości kwasu rozcieńczonego).

Kiedy fabryka kwasu azotowego w Chippis przeszła próbę ogniową i gdy już w najlepsze zaczęła dostarczać cysternami wysoko procentowy kwas azotowy, o czystości zadawalniającej najgrymaśniejsze wymagania przemysłu chemicznego, ilość odbiorców, zgłaszających się nietylko ze Szwajcarji, ale i z Niemiec, wzrosła tak znacznie, że trzeba było produkcję zwiększyć dziesięciokrotnie. Dzięki tej fabryce, podczas światowej wojny, Szwajcarja całe swe wojenne zapotrzebowanie związanego azotu pokrywała z własnej produkcji i była zupełnie niezależna od bardzo utrudnionego wtedy dowozu saletry chilijskiej.

Jeszcze na początku swoich prac nad utlenianiem azotu, wykonał Profesor również szereg prób nad wiązaniem azotu wobec węglowodorów. Próby te już wówczas wykazały, że przy tej reakcji elektrotermicznej tworzy się cyjanowodór w ilościach obiecujących, w razie podjęcia tego tematu, powodzenie techniczne. To też, gdy nadeszła odpowiednia chwila, zajął się Profesor i tym problemem przy laboratoryjnym współpracownictwie p. Dr. K. Jabłczyńskiego.

Praca nad syntezą związków cyjanowych, jakkolwiek więcej skomplikowana, aniżeli przy utlenianiu azotu, dała rezultaty realne stosunkowo bardzo szybko. Całe urządzenie elektrotechniczne, opracowane z wielkim nakładem wysiłku i cierpliwości przy temacie utlenienia azotu, dało się tu prawie bez zmian zastosować.

Na podstawie fryburskich prac nad tym tematem, zbudował Profesor próbną fabryczkę cyjanowodoru, na 50 KW energji elektrycznej w Neuhausen, gdzie ostatnie próby wykonano w końcu 1912 r.

Wyniki tych doświadczeń były zupełnie zadowalające, jednak trzeba było czekać, zanim nadeszła chwila realizacji omawianego problemu. Stało się to dopiero w wolnej Polsce. [10])

To są mniej więcej ważniejsze rezultaty przeszło 11-letniej pracy twórczej w Szwajcarji. Praca ta była różnorodna, wymagała każdorazowo przechodzenia wszystkich faz t. j. opracowania teoretycznych podstaw, rozwiązania samego problemu i w końcu realizacji zdobytych nowości, przy której trzeba było

wchodzić w najdrobniejsze szczegóły, jakich wymagała budowa i uruchomienie odnośnej fabryki.

Ta 11-letnia praca pozwoliła Profesorowi zebrać wyjątkowe doświadczenie i znamienicie rozwinąć swe zdolności twórczego opanowywania problemów technicznych. To też jedynem Jego pragnieniem było powrócić jaknajprędzej do kraju, żeby resztę swego życia móc tam poświęcić pracy nad współdziałaniem w rozbudowie przemysłu, oraz stworzyć odpowiednie warunki i środowisko, w którem możnaby było wyszkolić cały szereg młodych ludzi w kierunku twórczej pracy technologicznej.

Niespodzianie powołany w lecie 1912 r. na katedrę „Elekrochemji i chemji fizycznej“ w Szkole Politechnicznej opuszcza Szwajcarję, przenosząc się do Lwowa, gdzie urządza przedewszystkiem laboratorjum elektrotechniczne, przywożąc swe bogate i cenne urządzenia fryburskie, między któremi większość stanowiły maszyny, transformatory i aparaty elektrotechniczne na wysokie napięcia. Całą swą pracę i wiedzę oddaje teraz idei rozbudzania i tworzenia wielkiego przemysłu chemicznego w Polsce, urabiając i skupiając koło siebie współpracowników, opracowując metody i organizując placówki pracy badawczej i przemysłowej.

Wypadki wojenne na krótki czas przerwały działalność Profesora na polu przemysłowem. Opracowane projekty wielkiej fabryki kwasu azotowego, syntetycznego cyjanowodoru, żelazocyjanku sodowego i azotanu amonu, musiały być zaniechane na jakiś czas.

Dopiero w roku 1917, a więc jeszcze przed końcem wielkiej wojny w związku z potrzebami rolnictwa krajowego rozpoczął budowę fabryki azotanu amonu w Jaworznie dla Ski Akc. „Azot“. Dalsze wypadki i pierwszy okres wojenny powstałego Państwa Polskiego nie sprzyjały zakładaniu dużych przedsiębiorstw. Pokonawszy jednak wszelkie piętrzące się przeszkody, uruchamia wreszcie z końcem 1921 r. fabrykę w Jaworznie. Jest to imponujący twór myśli i pracy tego niestrudzonego pracownika. Fabryka „Azot“ obliczona początkowo na produkcję kwasu azotowego, saletry, cyjanków, żelazocyjanków i amonjaku, oparta była o ulepszone urządzenia wypróbowane na wielką skalę jeszcze w Szwajcarji, strzeżone patentami Profesora. Dzisiaj rozwinęła się ona w wielkie zakłady chemiczne, produkujące także potaż żrący i wapno chlorowe.

Jedną z najpiękniejszych kart działalności technicznej Profesora w znaczeniu ogólnonarodowem jest utrzymanie w ruchu Fabryki Związków Azotowych w Chorzowie. Przy ustępowaniu z Górnego Śląska Niemcy zabrali ze sobą różne urządzenia fabryczne, chcąc utrudnić ich uruchomienie. Z fabryką chorzowską największą swego rodzaju, nie spieszyli się jednak, przypuszczając, że Polacy nie będą mogli sobie dać rady z jej specjalnemi urządzeniami i sposobami fabrykacji, trzymanemi w tajemnicy, i że będą musieli zatem oddać ją im dla dalszego prowadzenia. Jakże się jednak zawiedli skoro natychmiast po formalnem oddaniu fabryki i wyjeździe wszystkich głównych pracowników, zjawił się tam Profesor Mościcki ze strony Rządu Polskiego

i z przygotowanym zawczasu sztabem swoich inżynierów i specjalistów fabrykę odrazu uruchomił i umiejętnie poprowadził.

I tutaj twórczy umysł Profesora zdołał spostrzec wkrótce słabe strony fabrykacji i po pewnym czasie wprowadził ulepszenia w konstrukcji pieców karbidowych, osiągając w ten sposób znacznie lepsze wydajności, aniżeli otrzymują do dzisiejszego dnia, analogicznemi metodami pracujące, fabryki niemieckie. [41])

Fabryka chorzowska jest w stanie wyprodukować obecnie około 300 ton (30 wagonów) dziennie azotniaku. Azotniak ten częściowo idzie bezpośrednio do konsumpcji rolniczej, częściowo zaś dzięki, już za kierownictwa Profesora Mościckiego wprowadzonym instalacjom, idzie do przeróbki na amonjak, kwas azotowy, azotan amonowy lub wreszcie saletrę.

Znając ważność i potrzebę racjonalnej organizacji pracy badawczej w każdej dziedzinie, stwarza Profesor w 1916 r. dla chemji taką placówkę we Lwowie pod nazwą „Metan". Jest inicjatorem i kierownikiem instytucji, przez którą przechodzą ludzie i pomysły. Wyrabiają się pod jego okiem przyszli pracownicy na niwie nauki i przemysłu chemicznego, przerabia się tam i w czyn wprowadza zagadnienia naukowe i techniczne, — wszystko kierowane ku jednemu celowi, ku wytworzeniu wielkiego przemysłu chemicznego, ku podniesieniu kultury i nauki polskiej. „Metan" zostaje następnie za inicjatywą Profesora Mościckiego przemieniony w instytucję o charakterze czysto społecznym w „Chemiczny Instytut Badawczy", mający być podwaliną pod przyszły „Państwowy Instytut Chemiczny" w Warszawie.

Celem takiej instytucji ma być rozwijanie twórczej myśli technologicznej w Polsce, a w następstwie rozbudowa rodzimego przemysłu chemicznego, opartego nietylko o własne surowce, ale i o własne, niezależne od obcego, niejednokrotnie wrogiego przemysłu, metody fabrykacji. [8])

W najogólniejszem tego słowa znaczeniu postawiono sobie za zadanie pracę pionierską w przemyśle krajowym, jako to krytykę nieracjonalnych metod, wynikających z konserwatyzmu fabrycznego i wskazywanie nowych dróg, a zarazem pracę pedagogiczną w wyszkoleniu pracowników twórczych, innemi słowy przejęto już od samego początku powstania instytucji, zadania instytutu badawczego dla polskiego przemysłu chemicznego. [12])

Niezmiernie szczupły, a początkowo tylko w $^1/_4$ części wpłacony kapitał zakładowy spółki mógł starczyć zaledwie na rozpoczęcie działalności.

Przy zakładaniu instytutu były możliwe dwie drogi dla zapewnienia mu trwałych podstaw finansowych; albo czerpanie dochodów ze sprzedaży licencyj opracowanych nowości patentowych, albo też oparcie się o produkcję własną na podstawie własnych pomysłów czy patentów. Jakkolwiek ostatnia droga byłaby niewątpliwie, zwłaszcza w okresie wojennym, znacznie rentowniejszą to jednak Profesor odsuwał ciągle myśl korzystania z niej w przekonaniu, że bardziej zbliży instytucję do postawionych sobie ideałów, gdy nie będzie

rozpraszać swych sił na produkcję handlowo-przemysłową, aześrodkuje wszystkie usiłowania w kierunku produkcji twórczej w postaci opracowania jaknajwiększej ilości nowych racjonalnych metod fabrykacji. Przez oddawanie opracowanych pomysłów szerokim kołom przemysłowym mógł Instytut jaknajlepiej służyć sprawie rozwoju polskiego przemysłu. Środki do dalszego rozwoju miało się czerpać z realizacji pierwszych prac twórczych. Była to myśl zupełnie oryginalna.

O ile w krajach zachodnich, gdzie jest już przemysł wszechstronnie rozwinięty, utrzymuje się liczne instytuty badawcze hojnie subwencjonowane przez bogaty przemysł i przez własne rządy, to w ówczesnej Galicji, ani od ubogiego stosunkowo przemysłu, ani tembardziej od zaborczego rządu nie można było spodziewać się pomocy finansowej. „Metan" musiał się rozwijać tylko o własnych siłach. To też sceptycy nie rokowali tej instytucji trwałego żywota. Tymczasem dziś po 10-ciu latach ciągłego rozwoju okazuje się, że myśl inicjatora była trafna.

Prace spółki „Metan" częściowo prowadzono w szczupłym wynajętym lokalu, głównie jednak w dużem laboratorjum Prof. Mościckiego na Politechnice Lwowskiej, gdzie Prof. Mościcki od r. 1921 obejmuje w miejsce katedry Chemji Fizycznej — katedrę Technologji Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego i Elektrochemji Technicznej.

Laboratorjum to nadawało się do prowadzenia prac technologicznych w wielkim stylu wyłącznie dzięki zaopatrzeniu go przez Profesora Mościckiego w aparaturę i maszyny w ilości około kilkunastu ton wagi.

Gdy podczas wojny zapotrzebowanie produktów naftowych stawało się coraz większe, zaczęto zwracać baczniejszą uwagę na marnowane dotąd naftowe materjały odpadkowe, z których od czasów zawodnienia zagłębia ropnego borysławsko-tustanowickiego najważniejszą była emulsja wody i ropy, znana pod nazwą „kału ropnego". Był to wówczas materjał nietylko zupełnie nieużyteczny, ale był on zarazem odpadkiem przykrym, odprowadzany bowiem z wodami ściekowemi do rzek, powodował ich zanieczyszczenie.

Prof. Mościcki postawił sobie za zadanie opracowanie metody, któraby pozwoliła na rozdzielenie tej emulsji celem uzyskania bezwodnej ropy. [19])

Przy rozważaniu tego tematu Profesor założył, że chcąc cząstki ropy o dużem rozdrobnieniu zawieszone w solance, zbić w większe kropelki, należy pokonać napięcie powierzchniowe fazy, znajdującej się w dyspersji. Uzyskać to można było przez ogrzanie emulsji do temperatury wyższej aniżeli jest to możliwe przy ogrzewaniu pod ciśnieniem atmosferycznem. [42, 43])

W tym celu poddał emulsję ogrzewaniu w autoklawie pod ciśnieniem. I rzeczywiście nastąpiło zupełne i dostatecznie szybkie rozdzielenie się ropy od solanki. [44]) Na podstawie tego doświadczenia, Profesor zbudował cały szereg aparatów coraz doskonalszej konstrukcji, które pozwoliły na ciągłe rozdzielanie pod ciśnieniem emulsji ropnej.

Gdy udało się Profesorowi ten problem szczęśliwie rozwiązać i doprowadzić do metody bezkonkurencyjnej pod względem ekonomji cieplnej, wówczas bezużyteczny materjał odpadkowy stał się cennym surowcem, z którego już dotychczas*) aparatem systemu „Metan" przysporzono zagłębiu tysiące wagonów bezwodnej, bogatej w parafinę ropy naftowej. System ten od roku 1917 do dzisiejszego czasu jest w ciągłym użyciu, tak przez najpoważniejsze firmy prywatne, jak przez zakłady rządowe. I tak jedna instalacja ustawiona przez Państwową Fabrykę Olejów Mineralnych na łapaczkach na rzekach Łoszeni i Tyśmienicy wyprodukowała tym systemem w ciągu lat 1917 do 1925 włącznie, około 1,500 wagonów ropy z odpadkowej emulsji ropnej, schwytanej na tych rzekach, a należy zauważyć, że rozwiązanie tego problemu dostarczyło Państwowej Fabryce Olejów Mineralnych jedynego własnego źródła ropy. Tym sposobem zwiększone zostały ogromnie dochody Państwa, oraz przemysłu naftowego. Ogółem rozmaite przedsiębiorstwa wyprodukowały dotąd tym systemem conajmniej 4,000 wagonów czystej ropy naftowej o średniej zawartości wody zaledwie 2—3%, nie wliczając produkcji wielu zakładów, które według umowy nie mają obowiązku przedkładać cyfr dotyczących przeróbki emulsji tymi metodami.

Również młody przemysł gazolinowy, tak świetnie rozwijający się u nas, a przeszczepiony szczęśliwie z amerykańskiego gruntu przez inżynierów Szaynoka i Wieleżyńskiego, zwrócił na siebie uwagę Profesora. W przeświadczeniu, że lekkie składniki gazoliny, zawiarające cenne węglowodory gazolinowe, przy obecnych metodach nie są racjonalnie wyzyskane i stanowią szkodliwe „manco" przy transporcie, opracowano pod kierownictwem Profesora nową metodę łatwego oddzielania najlżejszych frakcyj, które jako „skroplony gaz" mogą być używane już to do oświetlania, już to do dalszej przeróbki chemicznej. [45])

Zetknąwszy się w ten sposób bliżej z zagadnieniami przemysłu naftowego przeszedł Profesor na szerszą platformę rozpatrzenia metod przeróbki ropy naftowej, a więc do działu destylacji, jako podstawy rafineryj naftowych. Krytyka dotychczasowych systemów wykazała, że nawet w najracjonalniej urządzonych rafinerjach ekonomja opalania pozostawia wiele do życzenia tak, że znaczne ilości ropy spala się pod kotłami, chcąc resztę przerobić na wartościowe produkty handlowe. [46]) Ta myśl skierowała Prof. Mościckiego do opracowania nowego systemu destylacji, zapewniającego znacznie wyższą ekonomję procesu. [47]) Próby wykonane na większą skalę w roku 1919 poparły pierwotną koncepcję i doprowadziły do zbudowania próbnej instalacji fabrycznej. [49, 50])

Jakkolwiek pierwsza instalacja do pewnego stopnia zawiodła, to jednak

*) Burek „Opis oczyszczalnika emulsji ropnych „Metan" systemem ciągłym" Przemysł Chem. 7. 281. (1923).

zasada sama powierzchniowej destylacji bezkotłowej, jako idealne rozwiązanie problemu zachowawczej destylacji na nowoczesnych podstawach fizykochemicznych, musi doprowadzić do pozytywnych rezultatów i wyprzeć stare dotychczasowe kosztowne metody. Dowodzi tego zainteresowanie wynalazców zagranicznych, którzy podjęli ideę Profesora Mościckiego.

Problem powyższy znajdzie zastosowanie niewątpliwie nie tylko w dziedzinie destylacji ropy naftowej, ale przejdzie także do innych działów technologji jak n. p. destylacji węgla kamiennego i t. p. [51, 52])

Pod wybitnem kierownictwem Profesora opracowywano dalej zagadnienia potężnej doniosłości nietylko dla naszego przemysłu, ale znaczenia ogólnoświatowego jak: pyrogeneza ropy naftowej i rozkład gazu ziemnego na wodór i sadzę.

Do tej również kategorji prac należałoby zaliczyć i pracę prowadzoną nad destylacją węgla w niskiej temperaturze do półkoksu, które to zagadnienie absorbuje dotychczas umysły zachodnio europejskich uczonych.

W inne dziedziny wkraczają prace Profesora nad destylacją rozcieńczonego kwasu azotowego z żelaznych naczyń. [54]) Te badania oparte są na znanem zjawisku Leidenfrosta, co do którego Profesor podaje zupełnie oryginalne wyjaśnienia. Profesor wychodzi tutaj z założenia, że blachy metalowej, ogrzanej powyżej pewnej temperatury, kwas azotowy nie zwilża, a więc i nie działa na nią chemicznie. Skoro zatem zdoła się tak szybko doprowadzić ciepło do powierzchni zetknięcia metalu z płynem, ażeby temperaturę utrzymać na pewnym określonym stałym poziomie, pomimo schładzania jej przez parującą ciecz, to korozja żelaza nie nastąpi, rozkładu kwasu azotowego nie będzie i destylacja da się łatwo przeprowadzić bez rozkładu. Przy tem pary kwasu azotowego i wody dokoncentrowują się w wieżach zraszanych stężonym kwasem siarkowym. [53]) W tych dziedzinach Profesor zgłosił cały szereg patentów. [17])

Do jeszcze innych dziedzin sięga pomysł opatentowany otrzymywania równoczesnego kwasu siarkowego podczas spalania pyłu węglowego w specjalny sposób pod kotłami. Przez zastosowanie ogrzanego powietrza do spalania, uzyskuje się temperaturę do 2.000° *C.* [55])

W piękny sposób rozwiązuje profesor produkcję płynnego amonjaku z wody amonjakalnej, lub z cyjanków przy działaniu hydrolitycznem wody w zmydlaczach pod ciśnieniem. Opatentowana aparatura ciągła pozwala na bardzo ekonomiczne przeprowadzenie całego szeregu procesów, gdzie chodzi o wzajemne oddziaływanie par i cieczy. [56, 57])

Z problemów, które w ostatnich czasach pod kierownictwem Profesora były wykonywane, należy jeszcze wymienić produkcję glinki z glin krajowych jako materjału wyjściowego dla fabrykacji aluminium, oraz fabrykację tomasyny. [35])

Z powyższego bardzo powierzchownego szkicu widać wyraźnie, że cechą

charakterystyczną dla umysłu Profesora Mościckiego jest wynajdywanie nowości zupełnie oryginalnych, tworzenie nowych dróg całości problemu danej produkcji, a nie wyszukiwanie drobnych ulepszeń, które często są najrentowniejszemi.

W tych tak licznych tematach, należy stwierdzić nadzwyczajną umiejętność stosowania zdobyczy naukowych i zasad czysto teoretycznych z dziedziny fizyko-chemji, do zagadnień technicznych pozornie różnych dziedzin. Między innemi ta właśnie umiejętność uogólniania praw przyrody i posługiwania się niemi przy roztrząsaniu odnośnych problemów umożliwiła Profesorowi twórczą, a zarazem z praktycznemi rezultatami połączoną pracę.

Z tego ogromu przerobionego i przemyślanego materjału oczywiście część tylko znalazła zastosowanie w przemyśle, reszta oczekuje na ostateczne wykończenie. Ta część dotychczas zrealizowana przyniosła Państwu i przemysłowi wiele miljonów zysku, a w ogólnej cywilizacji i postępie technicznym musi zająć poważne miejsce.

Swoje poglądy na organizację przemysłu zarówno jak i kształcenie pracowników i pjonierów przemysłowych podał Profesor w szeregu artykułów w „Przemyśle Chemicznym" i w specjalnych broszurach, które włączyłem do zestawienia podanego poniżej.

Zestawienie publikacyj i patentów.

1. „Sur la production de l'acide nitrique par decharges electriques", Bull. de la soc. inter. des Electriens, 1903, 314, III.

2. „O stratach dielektrycznych w kondensatorach", Roczn. Akad. Um. w Krakowie, 1904.

3. „Beseitigung der durch atmosphärische Elektrizität in den elektrischen Anlagen verursachten Betriebsstörungen", Elektrotechn. Zeit., 1906, 14, 15, 16.

4. „Über Hochspannung - Kondensatoren", Elektrotechn. Zeit., 1904, 25, 26.

5. „Badania nad wytrzymałością dielektryków", Roczn. Akad. Um w Krakowie, 1904.

6. „Les condensateurs à haute tension", Eclairage electrique 1904, t 41, st. 14, 65, 99.

7. „Sur l'instalation des parafoudres", Eclairage electrique, 1904, t 43, st. 133.

8. „O powstaniu Chemicznego Instytutu Badawczego i jego zadaniach"..., Roczniki Chemji, 1922, II.

9. „Nauka i życie gospodarcze", Przemysł Chemiczny 4. 49 (1920).

10. „W sprawie azotowej w Polsce", Metan 3. 24 (1919).

11. „W sprawie technicznego kształcenia chemików technologów", Metan 3. 2 (1919).

12. „Celowa rozbudowa przemysłu chemicznego w Polsce", Przemysł Chemiczny **6.** 241 (1922).

13. „Stan i potrzeby naszego przemysłu Górniczo-Naftowego", Przemysł Chemiczny, 1921 **5.** 57.

14. „Najważniejsze warunki celowej rozbudowy przemysłu polskiego", Przemysł Chemiczny, 1923, 7. 83.

15. „Nowe urządzenia absorbcyjne dla dużych ilości gazu", Przegląd Techniczny 1916 r.

16. „O otrzymywaniu kwasu siarkowego z kwaśnego siarczanu sodu", Przemysł Chemiczny **4.** 17 (1920).

17. „W sprawie produkcji stężonego kwasu azotowego w Polsce", Przemysł Chemiczny **9.** 235 (1925).

18. „Bemerkungen und Vorschläge bettreffend Überspannungssicherungen", Elektrotechnische Zeit., 1905.

19. „O wodnych emulsjach olejowych i ich rozdziale, Metan **1.** 121 (1917).

19a „O nowych metodach technicznych rozdziału emulsyj wodnoolejowych, Przemysł Chemiczny **4.** 2 (1920).

20. „Metoda i aparat do wprowadzania ciał płynnych we wzajemne oddziaływanie z parami", Pol. Pat. 6372, 1919.

21. „Aparat do absorbowania rozcieńczonych gazów za pomocą cieczy", Pol. Pat. 6370, 1919.

22. „Piec do poddawania gazów działaniu płomienia zasilanego prądem zmiennym o wysokiem napięciu, wirującego pod wpływem pola magnetycznego", Pol. Pat. 6369, 1919.

23. „Piec do poddawania gazów i par działaniu płomienia zasilanego prądem zmiennym o wysokiem napięciu i wirującego pod wpływem pola magnetycznego", Pol. Pat. 6371, 1919.

24. „Einrichtung zur Erzeugung von Stickstoffoxyden mittelst des Wechselstroms", Schw. Pat. 33694, 1905.

25. „Apparat zur Erzeugung von Stickoxyd auf Elektrischen Wege", Schw. Pat. 35840, 1906.

26. „Einrichtung um eine fortwährende Überbrückung eines oder mehrerer Elektrodenabstände mit zur Zündung nicht genügend hochgespanntem Wechselstrom herbeizuführen", D. R. P. 184506, 1906 r.

27. „Condensateur electrique", Francus. Pat. 339505, 1904.

28. „Appareil pour la production d'oxydes d'azote par voie electrique", Francus. Pat. 380614, 1907.

29. „Einrichtung zur Erzeugun von Stickstoffoxyden mittels des Wechselstromflammenbogens", D. R. P. 174564, 1902.

30. „Urządzenie dla utleniania azotu w łuku", D. R. P. 198240, 1906.

31. „Urządzenie i aparat dla otrzymywania *NO*", D. R. P. 209959, 1907.

32. „Urządzenie dla chłodzenia elektrod", D. R. P. 249551, 1911.

33. „Aparat do otrzymywania *NO* na drodze elektrycznej", D. R. P. 236882, 1906; D. R. P. 252271, 1906.

34. Patenty angielskie: 21959; 20006; 20497;
Patenty francuskie: 395424; 380614; 324964;
„ amerykańskie: 920610; 854662; 754147;
„ belgijski: 201874.

35. „Metoda otrzymywania sztucznej tomasyny", Pol. Pat. 2659.

36. „Metoda wytwarzania lontów niewrażliwych na działanie wilgoci", Pol. Pat. 2181.

37. „Metoda oczyszczania oleju skalnego, olejów ze smoły pogazowej i t. p.", Pol. Pat. 160.

38. „Metoda usuwania wody krystalizacyjnej z krystalicznego siarczanu glinowego", Pol. Pat. 3953.

39. „Metoda odparowywania cieczy nadgryzających metale w urządzeniach metalowych", Pol. Pat. 1918.

40. „Metoda otrzymywania cyjanowodoru na drodze elektrycznej", Węg. Pat. 52534.

41. „Piec elektryczny do wytwarzania karbidu sposobem ciągłym", Pol. Pat. 1555.

42. „Metoda oddzielania wody lub roztworów wodnych z emulsyj oleju skalnego i innych emulsyj", Pol. Pat. 164.

43. „Metoda i urządzenie do ciągłego oddzielania wody z emulsji olejów", Pol. Pat. 167.

44. „Metoda i urządzenie do uwalniania olejów smarowych od zanieczyszczeń", Pol. Pat. 4594.

45. „Metoda wydzielania płynnych składników z mieszanin ich par z gazami trwałemi, jak np. gazoliny z gazów ziemnych zapomocą absorbcji w olejach chłonnych", Pol. Pat. 1173.

46. „Metoda i aparat do rozdzielania mieszanin lotnych cieczy", Pol. Pat. 56.

47. „Metoda odparowywania sposobem ciągłym mieszanin zawierających węglowodory jak ropy naftowej, teru i t. p.", Pol. Pat. 158.

48. „Aparat do wzajemnego oddziaływania dużych ilości gazów i par z cieczą", Pol. Pat. 725.

49. „Metoda ciągłego frakcjonowania ropy naftowej, smoły i t. p.", Pol. Pat. 1027.

50. „Metoda i urządzenie do przegrzewania par i gazów zapomocą gorących gazów spalenia", Pol. Pat. 2132.

51. „Metoda kondensowania par wytworzonych z substancyj zawierających bitumen", Pol. Pat. 49.

52. „Metoda i urządzenie do suchej destylacji stałych substancyj, zawierających bitumen lub celulozę“, Pol. Pat. 749.

53. „Metoda koncentrowania rozcieńczonego kwasu azotowego zapomocą stężonego kwasu siarkowego sposobem ciągłym“, Pol. Pat. 1458.

54. „Meteda odparowywania w urządzeniach metalowych cieczy nagryzających metale“, Pol. Pat. 1647.

55. „Metoda i urządzenie do jednoczesnej produkcji kwasów azotowego i siarkowego, Nr. zgł. 11551.

56. „Aparat do odpędzania i deflegmacji parowych składników z półpłynnych mas reakcyjnych sposobem ciągłym“, Pol. Pat. 50.

57. „Metoda i urządzenie służące do zagęszczania i skraplania amonjaku z par amonjakalnych, zawierających parę wodną“, Pol. Pat. 69.

ZENON MARTYNOWICZ.

CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY.

Kiedy w roku 1922 Zarząd Spółki z ogr. odp. „Metan“ przekształcał Spółkę na instytucję o charakterze czysto społecznym, czynił to w tem głębokiem przeświadczeniu, że aktem tym kładzie pierwsze podwaliny pod ogólno polski Chemiczny Instytut Badawczy, instytucyę poświęconą rozbudowie polskiego przemysłu chemicznego i przystosowaniu go do polskich specjalnych warunków.

Gdy w całym świecie jeszcze przed wojną powstawały liczne instytuty, utrzymywane już to kosztem rządów, już to kosztem przemysłu, już to kosztem społeczeństwa — ziemie polskie nie posiadały ani jednej takiej instytucji, pomimo tego, że słabo rozwinięty przemysł koniecznie takiej placówki potrzebował, pomimo tego, że nie było na ziemiach polskich warsztatu, w którym mogliby się kształcić młodzi inżynierowie w twórczej pracy technologicznej, pomimo tego, że bezpieczeństwo państwa wymagało, aby powołać do życia taką instytucję, która przepracowałaby zagadnienie, jak na krajowych surowcach można oprzeć bezpieczeństwo kraju.

Potrzeba powołania do życia placówki, którаby odpowiadała powyżej przytoczonym wymaganiom, była tak oczywistą, że Zarząd Spółki „Metan“, przekształcając ją na Chemiczny Instytut Badawczy już w chwili przekształcenia miał szerokie plany rozbudowy tej instytucji, jakkolwiek w pierwszej chwili niezupełnie sobie zdawał sprawę, jakiemi środkami i w jakim przeciągu czasu da się ta rzecz wykonać. Nie zrażając się trudnemi warunkami, spowodowanemi ogólnym stanem gospodarczym kraju, Wydział Czynny Chemicznego Instytutu Badawczego rozpoczął już w roku 1922 robić sta-

rania o uzyskanie odpowiednich terenów pod budowę przyszłych gmachów Instytutu.

Jako miasto, w którem należy postawić główne gmachy Instytutu, wybrał Wydział Czynny Warszawę, stojąc na stanowisku, że instytucja o takiem znaczeniu dla państwa powinna pracować w bardzo ścisłym kontakcie z władzami centralnemi oraz być w miejscu strategicznie pewnem.

Z tych to powodów nie skorzystał Wydział Czynny z propozycji dawnej dzielnicy pruskiej pomimo tego, że ofiarowano w Poznaniu na pomieszczenie Instytutu duży gmach oraz poważne subwencje pieniężne.



Rys. 1. Elewacja frontowa gmachu Instytutu.

Zdecydowawszy się na wybudowanie Instytutu w Warszawie, rozpoczął natychmiast Wydział Czynny starania o uzyskanie odpowiedniego dla celów Instytutu terenu.

Dzięki dużemu zrozumieniu celów Instytutu ze strony Ministerstwa Spraw Wojskowych, udało się Wydziałowi Czynnemu zyskać na cele budowy gmachu tereny o obszarze 20 morgów, położone w Warszawie na Żoliborzu.

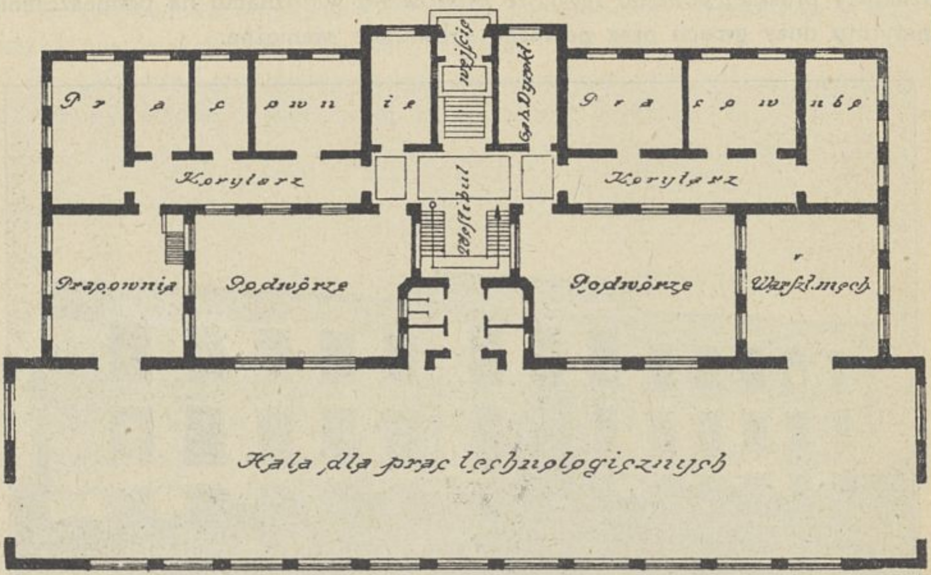
W dniu 7 sierpnia 1922 r. zawarto umowę ze Skarbem Państwa, na mocy której to umowy Instytut wydzierżawił wyżej wymienione tereny na lat 35 z prawem dalszego przedłużania umowy.

Objąwszy przyznane tereny w posiadanie, przystąpiono do ogrodzenia

ich oraz do budowy domu administracyjnego, w którym możnaby było pomieścić biura budowy.

Te wstępne przygotowawcze prace zostały przeprowadzone w ciągu 1923 r. Tereny zostały przez inżynierów miejskich wyznaczone, ogrodzone, oraz został postawiony dom administracyjny.

Niestety fatalny stan ekonomiczny Polski zaważył również na poczynaniach Chemicznego Instytutu Badawczego.



Rys. 2. Plan parteru.

Niemożność realizacji nowości patentowych, z których spodziewano się uzyskać potrzebną na budowę gmachu Instytutu gotówkę, zmusiła Wydział Czynny do szukania innej drogi dla przeprowadzenia swych planów.

Stojąc na stanowisku, że Instytut jest instytucją czysto społeczną, służącą całej Polsce, postanowił Wydział Czynny odwołać się do pomocy społeczeństwa.

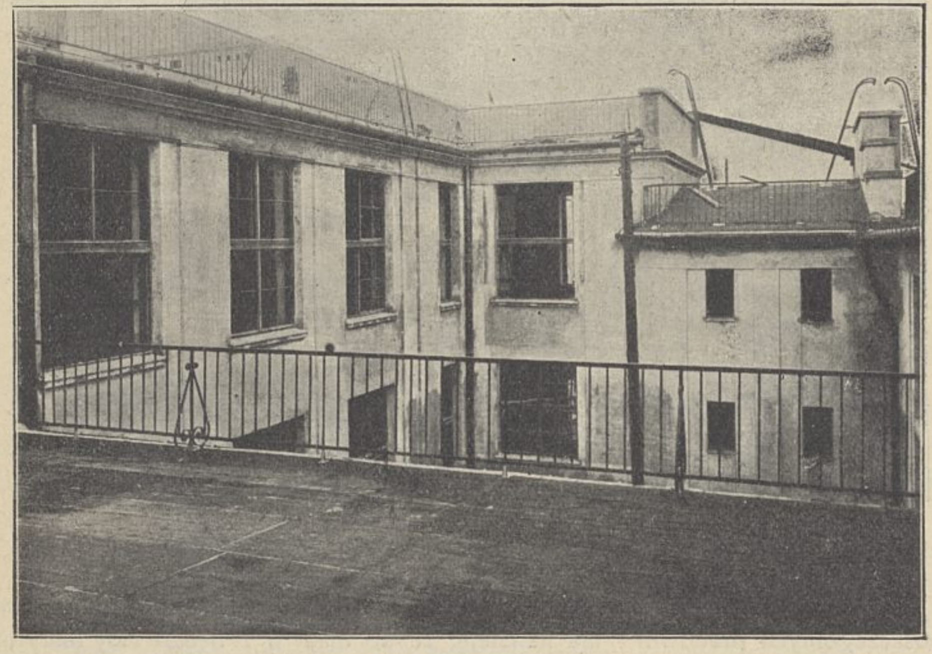
Zawiązany dla tej sprawy Komitet Budowy wydał odezwę, wzywającą do składania darów na cele budowy oraz zawiązał specjalny Komitet, który rozpoczął swoją pracę wśród Polaków Amerykańskich.

Polacy Amerykańscy, tak zawsze ofiarni na cele narodowe, nie zawiedli i tym razem. Na rzucone hasło posypały się z całej Ameryki ofiary, które dosięgały kwoty $ 30.000 i kwota ta została przekazana ówczesnemu Panu Ministrowi Spraw Wojskowych Gen. Sikorskiemu, jako dar Polonji Amerykańskiej na cele budowy Instytutu.

Równocześnie powstałe w Warszawie Towarzystwo Obrony Przeciwga-

zowej dysponowało pewnemi kwotami, zebranemi na cele budowy Wojskowege Instytutu Gazowego, w międzyczasie przez Rząd wybudowanego i uruchomionego.

A gdy kwestja Instytutu Gazowego została przez Rząd rozwiązana, wówczas na mocy konferencji M. S. Wojsk. z delegatami T-wa Obr. Przeciwgazowej, odbytej w marcu 1925 r., postanowiono wszelkie fundusze na cele budowy Instytutu Gazowego zebrane, przekazać na cele budowy Chemicznego Instytutu Badawczego, oraz z Zarządu Głównego T. O. P. wyłonić komisję, którаby poprowadziła budowę gmachu Instytutu.



Rys. 3. Widok z dachu nad halą technologiczną na wewnętrzne podwórko.

Jako pierwszy gmach Instytutu postanowiono wznieść budynek, któryby łączył w sobie laboratorjum, warsztaty oraz halę technologiczną, a więc, któryby pozwalał na przeprowadzanie prac nietylko w skali laboratoryjnej, ale i technicznej.

Po sporządzeniu szkiców budowli przekazano je komisji budowlanej, która ze swej strony powierzyła opracowanie planów ś. p. Tadeuszowi Zielińskiemu oraz zleciła budowę firmie Inż. A. Kiełbasiński i S-ka.

Rozpoczęte dnia 15 sierpnia 1925 r. prace posuwały się szybko naprzód. Pomimo tego, że roboty natrafiły na niespodziewane przeszkody terenowe, jak lotne piaski, co spowodowało konieczność budowy specjalnych pilotów, na których dopiero stanęła konstrukcja budynku, oraz pomimo

śmierci ś. p. Tadeusza Zielińskiego, jeszcze w ubiegłym roku wyciągnięto wszystkie mury i całość nakryto dachem.

Przerwane na skutek zimy roboty uruchomiono na nowo w maju 1926 r. i poprowadzono je tak energicznie, że już w grudniu budynek był zupełnie wykończony.



Rys. 4. Widok wewnętrzny hali dla prac technologichnych.

W chwili obecnej Wydział Czynny zajmuje się kolejnem urządzaniem poszczególnych pracowni i ma nadzieję, że do maja b. r. będzie cały Instytut w pełnym ruchu.

Tutaj należy wspomnieć o tych wszystkich, którzy ofiarnością swą przyczynili się do powstania gmachu.

Przystępując do budowy, Komitet Budowy zwrócił się do całego szeregu firm z prośbą o poparcie zamierzeń jego, już to przez ofiarowanie pewnej ilości materjałów budowlanych, już to przez przyznanie zniżki na nie.

Na skutek tej akcji ofiarowali:

Związek Hut Polskich 40 ton żelaza budowlanego;

Spółka Akcyjna „B. Hantke“ 5 ton drutu;

Spółka Akcyjna „Jaworznia“ 10 ton wapna;

Spółka Akcyjna „Kadzielnia“ 10 ton wapna;

Spółka Akcyjna Maruszewski i Pędzich 15 ton wapna.

Prócz powyższego Komitet balu Departamentu X. M. S. Wojsk. ofia-

rował na cele budowy 90 ton żelaza, a Spółka Akcyjna „Fabryka Maszyn L. Zieleniewskiego w Krakowie" kran dla hali technologicznej.

Zniżki uzyskał Komitet od:

Sp. z ogr. odp. „Mement" 20% za zakupiony cement;

Ministerstwa Rolnictwa 40% za zakupione drzewo;

Ministerstwa Komunikacji 25% za przewóz materjałów budowlanych.

Pragnąc pracownikom swym dać możliwie znośne warunki bytu i zapewnić im dach nad głową, co wobec zaognionej sprawy mieszkaniowej w Warszawie jest rzeczą pierwszorzędnego znaczenia, przystąpił Instytut do budowy domu mieszkalnego, w którym znajdzie mieszkanie 25 pracowników Instytutu. Jesienią 1926 r. opracowano plany domu mieszkalnego i wyprowadzono mury. Z wiosną r. b. przystąpi się do wykończenia domu tak, aby na jesień oddać go do zamieszkania.

Oprócz powyższych budowli wybudowano jeszcze stróżówkę, składającą się z dwóch pokoi i kuchni oraz dwuboksowy garaż.

Jak to już ze statutu wynika, organizatorzy Chemicznego Instytutu Badawczego dążyli do stworzenia placówki, poświęconej twórczej pracy technologicznej, celem rozbudowy polskiego przemysłu chemicznego i przystosowania go do potrzeb obrony państwa.

Do tej myśli przewodniej przystosowano i budynek oraz całą organizację Instytutu.

Ponieważ Chemiczny Instytut Badawczy jest jedynym instytutem badawczym na ziemiach polskich, przeto musi zjednoczyć on w sobie wszystkie dziedziny przemysłu chemicznego, przeto z konieczności stać się musi Centralnym Instytutem Chemicznym.

To też Wydział Czynny Chemicznego Instytutu Badawczego już dzisiaj przewiduje dla niego szerokie ramy organizacji, pragnąc ująć w niej wszelkie tematy, które w naszych specjalnych warunkach mają duże znaczenie dla całego rozwoju naszego życia gospodarczego.

Cała praca Instytutu rozpadnie się na sześć wydziałów:

1. Wydział wielkiego przemysłu nieorganicznego, który obejmie:
   a) przemysł związków siarki i azotu,
   b) przeróbki gliny i glinokrzemianów,
   c) metalurgję;
2. Wydział przemysłu rolnego, który obejmie:
   a) cukrownictwo i pokrewne,
   b) przemysł fermentacyjny;
3. Wydział węglowo-naftowy, który obejmie:
   a) przeróbkę węgla kamiennego,
   b) przeróbkę węgla brunatnego,
   c) przeróbkę ropy naftowej;

4. Wydział syntetyczno-organiczny, który obejmie:
   a) farbiarstwo,
   b) kauczuk,
   c) przemysł farmaceutyczny;
5. Wydział handlowy, który obejmie pracę dochodową z działów:
   a) analitycznego,
   b) mechanicznego,
   c) chemicznego (odczynniki i preparaty);
6. Wydział administracyjny, który obejmie:
   a) buchalterję,
   b) korespondencję,
   c) likwidaturę,
   d) patenty, kontrakty i umowy,
   e) administrację czasopisma „Przemysł Chemiczny“,
   f) bibljotekę i czasopisma,
   g) magazyn zasobów.

W miarę rozwoju Instytutu można referaty poszczególnych wydziałów przekształcać na samodzielne wydziały.

Przewidziany w pierwszym roku personel fachowy składa się z:

jednego dyrektora,
sześciu kierowników działów,
czternastu adjunktów,
i czterdziestu asystentów.

Wydatki osobowe związane z utrzymaniem Instytutu wynoszą około 300.000 zł. rocznie.

Skoro rzuca się tak szeroki program prac Chemicznego Instytutu Badawczego, to słusznie ktoś może zapytać jakiemi środkami rozporządza Instytut.

Kilka cyfr pozwoli nam zbadać dochody Chemicznego Instytutu Badawczego.

Najstarszem źródłem dochodów Chemicznego Instytutu Badawczego są opłaty, jakie Instytut pobiera z tytułu posiadania patentów rozdzielania emulsji ropnej, już to sposobem perjodycznym, za co opłaca licencje Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych w Drohobyczu, już to sposobem ciągłym, za co opłaca licencje Towarzystwo naftowe „Karpaty“. Dochody z tego źródła płynące można budżetować kwotą zł. 12.000 rocznie.

Tutaj wspomnieć należy, że w Stanach Zjednoczonych Ameryki Półn. utworzyło się dla eksploatacji powyższego patentu konsorcjum, na czele którego stanął znany technolog naftowy oraz profesor Columbia University w Nowym Yorku p. Dr. Mac Key. Obecnie prowadzi się postępowanie patentowe — Wydział Czynny ma jednak nadzieję, że trudności z uzyskaniem

patentu związane zostaną pokonane, tak, że będzie można sfinansować ten patent w Stanach Zjednoczonych.

Przed dwoma laty zawarł Instytut umowę ze Sp. Akc. L. Zieleniewski w Krakowie, na podstawie której to umowy pobiera Instytut od firmy Zieleniewskiego zł. 5.000 miesięcznie czyli zł. 60.000 rocznie, przekazując za to firmie 30% zysków, wpływających z realizacji nowości patentowych.

Państwowa Fabryka Związków Azotowych w Chorzowie opłaca Instytutowi 24.000 zł. rocznie z tytułu korzystania z patentów Instytutu.

Ministerstwo Przemysłu i Handlu w uznaniu działalności Instytutu przyznaje mu subwencję w wysokości 70.000 zł. rocznie.

Ministerstwo Spraw Wojskowych powierza Instytutowi pracę nad otrzymywaniem tlenku glinowego z krajowej gliny, wpłacając mu za to kwotę zł. 40.000 rocznie.

Syndykat Polskich Hut Żelaznych uchwałą z dnia 10 września przyznaje Instytutowi stałą subwencję w kwocie zł. 60.000 rocznie.

Górnośląski Związek Górniczo-Hutniczy zawiera z Instytutem umowę, na podstawie której Instytut pobiera od każdej załadowanej na wagon tonny węgla $1^1/_4$ grosza, odstępując w zamian za to Górnośląskiemu Związkowi Górniczo-Hutniczemu swoje patenty. Podobną umowę zawiera i Zagłębie Krakowsko-Dąbrowieckie płacąc od tonny węgla 2 grosze. Opłaty z tego tytułu wpływające wynoszą z obu zagłębi około 500.000 zł. rocznie.

Oprócz powyższych dochodów będzie miał jeszcze Instytut wpływy z analiz, z ekspertyz technicznych oraz z pisma, których to dochodów narazie nie brano pod uwagę — musi być bowiem pozostawiony okres czasu, który pozwoli te działy rozwinąć, tak, aby przynosiły pewne stałe dochody.

Jakkolwiek przytoczony powyżej zakres prac Instytutu jest stosunkowo duży i wymaga wielkiego nakładu sił oraz środków finansowych, aby Instytut sprawnie i z pożytkiem dla kraju działał — to jednak Wydział Czynny nie myśli się na tem zatrzymywać, lecz już dzisiaj przygotowuje się na rozszerzenie działalności Instytutu, jakkolwiek w kierunku nie zupełnie twórczym, to jednak w kierunku produkcji, która uniezależni kraj również od zagranicy i pośrednio wpłynie na rozwój całego przemysłu chemicznego.

W pierwszym rzędzie nasuwają się tutaj dwa zadania, a mianowicie: fabryka aparatury chemicznej i wytwórnia czystych odczynników.

Dzisiaj na ziemiach polskich nie posiadamy ani jednej wytwórni, któraby się wyspecjalizowała w aparaturze chemicznej, to też Wydział Czynny Chemicznego Instytutu Badawczego już obecnie tworzy w Instytucie warsztaty mechaniczne, które z biegiem czasu przekształcą się w dużą wytwórnię aparatury chemicznej, tak, aby Instytut w przyszłości nietylko zajmował się opracowywaniem nowych metod, lecz także dostarczał i aparatury do opracowanych przez siebie metod.

Na dalszym planie leży wytwórnia chemiczna czystych odczynników, która pozwoli nam uniezależnić się od firm zagranicznych i nietylko zaspokoić rynek wewnętrzny, lecz także pomyśleć o eksporcie do państw z nami zaprzyjaźnionych.

W roku bieżącym zamierza Wydział Czynny wykończyć dom mieszkalny dla pracowników Instytutu, stróżówkę i garaż, oraz rozpocząć budowę warsztatów, domu mieszkalnego dla służby, oraz jednego pawilonu laboratoryjnego.

WŁADYSŁAW SZAYNOK.

DZIESIĘĆ LAT PRACY.

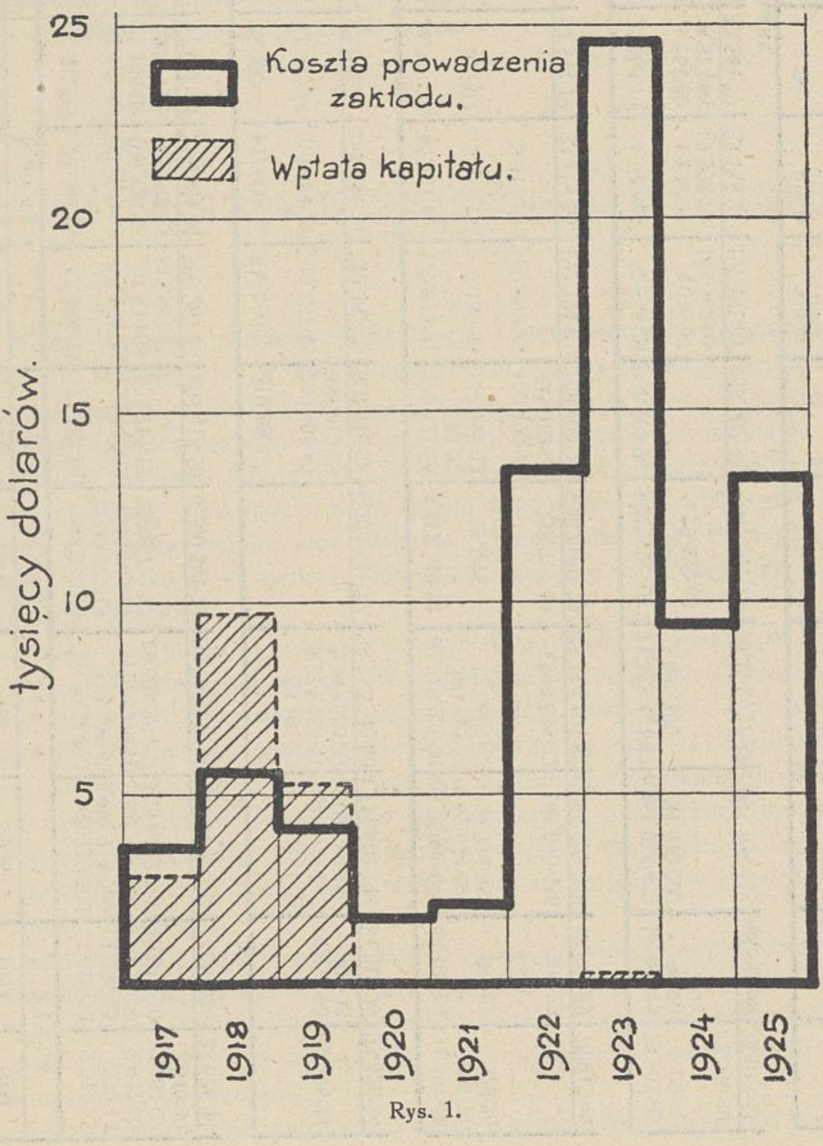
Budujący się obecnie w Warszawie na Żoliborzu monumentalny gmach „Chemicznego Instytutu Badawczego" jest wynikiem wieloletniej pracy obecnego Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej Ignacego Mościckiego, którego marzeniem od lat wielu było stworzenie w Polsce warsztatu naukowej pracy twórczej dla naszego przemysłu.

Kraje bogatsze od naszego mają na podobne cele znaczne środki materjalne umożliwiające skupienie zdolnych jednostek, które mając zapewniony byt materjalny mogą oddawać się twórczej pracy. W Polsce, gdzie poważne wyniki osiąga się nie przy pomocy środków materjalnych ale nadzwyczajnym wysiłkiem woli, chcąc stworzyć instytut badawczy na wzór zagranicznych nie można było czekać aż znajdzie się odpowiedni rząd czy kapitalista rozumiejący własny interes i decydujący się przeznaczyć na ten cel odpowiednią kwotę lecz należało tworzyć wielkie dzieło bez oglądania się na środki materjalne.

Dnia 30-go października 1916 ówczesny prof. politechniki lwowskiej Ignacy Mościcki założył spółkę „Metan", która z kapitałem 25.000 koron miała stworzyć podstawę dla obecnego Instytutu Badawczego. Ta bardzo skromna kwota umożliwiła osiągnięcie wielkich wyników dzięki temu, że tak udziałowcy jak i współpracownicy ulegając młodzieńczemu zapałowi inicjatora podporządkowali się bez zastrzeżeń jego woli i pomogli do urzeczywistnienia pomysłu, który dla sceptyków był czemś niedosiężnem.

Pierwotny kapitał spółki uzupełniono następnie w ciągu lat 1917 i 1918 stopniowo pieniądzem o coraz mniejszej wartości do 300.000 koron. Wpłacony w ten sposób kapitał przedstawiał razem wartość 17.810 dolarów. Za pieniądze te wykonano do końca roku 1922 szereg prac naukowych, których wynikiem było zgłoszenie wielu patentów dających poważne dochody. Dzięki temu można było w tym czasie wydatkować na dalsze prace kwotę 30.158 dolarów. Spółka „Metan" była przeto już w roku 1922 przedsiębiorstwem dochodowem.

Na wezwanie prof. Mościckiego w roku 1922 wszyscy udziałowcy jednomyślnie zgodzili się dobry dochód dającą spółkę zamienić na zrzeszenie nie obliczone na zyski udziałowców, lecz dążące do spełnienia pożytecznych dla całego społeczeństwa usług. Dawnym udziałowcom zapłacono w zamian za udziały łączną kwotę 758 dolarów a resztę majątku oddano jako kapitał zakładowy nowemu zrzeszeniu, któremu nadano nazwę: „Chemiczny Instytut Badawczy". Kapitał tego zrzeszenia ma się powiększać dochodami własnemi oraz opłatami członków wspierających. Opłaty te dały do końca roku 1925 zaledwie 998 dolarów a koszta prowadzenia zakładu w latach 1923 do 1925



Rys. 1.

ZAMKNIĘCIA RACHUNKOWE	„Metan“ spółka z ograniczoną odpowiedzialnością					„Chemiczny Instytut Badawczy“			
	1916/1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925
STAN CZYNNY 31 GRUDNIA:	Korony			Marki polskie				Złote	
Gotówka	418·95	26.244·29	15.486·83	71.182·96	288.850·65	7,139.264·61	265.250·000	1.089·32	5.314·63
Papiery wartościowe . . .	—	—	—	—	2,620.171·13	714.305·62	1,971.710·000	1 036·65	830·14
Ruchomości	31.161·85	60.319·05	73.598·93	59.444·43	410.742·17	1,269.276·00	261.450·001	1.674·79	2.957·10
Dłużnicy	27.144·09	100.328 35	97.634·34	673.791·11	2,880.777·77	29,634.394·37	2,254.192 747	10.515 50	12.184·07
Strata	8.317·65	69.992·75	143.567·05	—	—	—	—	—	2.340·40
Razem	67·042·54	256.884·24	330.287·15	804.418·50	6,200.541·72	38,757.240·60	4,754.602·748	14.316·26	23.626.34
STAN BIERNY 31 GRUDNIA:									
Kapitał zakładowy	25.000·—	142.000·—	300.000·—	210.000·—		—	—	—	—
Fundusz rezerwowy . . .	—	—	—	—		33.101·27	1.033·000	—	—
Wierzyciele	42.042·54	114.884·24	30.287·15	209.405 87		28,774.454·11	3,248.479·262	14.015·03	23.626·34
Zysk	—	—	—	385.012·63		9,949·685·22	1,505.090·486	301·23	—
Razem	67 042·54	256.884·24	330.287·15	804.418·50	6,200.541·72	38,757.240·60	4,754.602·748	14.316·26	23.626·34
STRATY:									
Koszta prowadzenia zakładu	36.717·77	65.941·46	120.018·21	270.421·68	4,212.149·32	62,719.980·01	2,537.989·079	48.105·64	74.797·78
Odsetki	—	—	—	724·27	—	340.455·24	12.654·525	—	887·11
Umorzenia	827·02	8.857·13	7.180·05	12.247·43	75.949·—	122.601·40	29.974·358	185·02	328·36
Spłata kapitału zakładowego	—	—	—	—	—	1,982.400·—	—	—	—
Strata z poprzedniego roku	—	8.317·65	69.992·75	100.496·93	—	—	—	—	—
Zysk	—	—	—	385.012·63	758.919·43	9,949.685·22	1,505.090·486	301.23	—
Razem	37.544·79	83.116·24	197.191·01	768.902·94	5,047.017·75	75,114.121·87	4,085.708·448	48.591·89	76.013·45
ZYSKI:									
Dochody zakładu	29.065·74	11.927·28	50.545·29	768.902·94	5,017.485·07	71,428.421·87	4,061.018·448	48.487·25	73.653·05
Wkładki członków	—	—	—	—	—	3,685.700·—	24.690·000	99·70	20·—
Odsetki	161·40	1.196·21	3.076·67	—	29.532·68	—	—	4·94	—
Strata	8.317·65	69.992·75	143.567·05	—	—	—	—	—	2.340·40
Razem	37.544·79	83.116·24	197.191·01	768.902·94	5,047.017·75	75,114.121·87	4,085.708·448	48.591·89	76.013·45
KWOTY PRZELICZONE NA DOLARY:									
Wpływy z udziałów . . .	2.780	9.750	5.280						
„ „ wkładek . . .						738	237	19	4
Zwroty udziałów					40	718			
Koszta prowadzenia zakładu	3.618	5.500	4.000	1.690	2.050	13.300	24.400	9.290	13.160

wynosiły 46.860 dolarów. Całą tę nadwyżkę wydatków pokrył „Chemiczny Instytut Badawczy“ z własnych dochodów. Zestawienie zamknięć rachunkowych za lata 1916 do 1925 przedstawia tabela (p. str. 28).

Wykres podany na stronie 27 uwidocznia stosunek wpłaconego kapitału do kosztów wykonanych prac.

Chemiczny Instytut Badawczy udowodnił wynikami dotychczasowej pracy, że zasługuje na wydatne poparcie nie tylko ze strony Rządu ale co ważniejsze ze strony przemysłowców. Powinno stać się hasłem wszystkich przemysłowców opodatkowanie się pewnymi stałemi kwotami na rzecz zwiększenia środków na dalsze prace badawcze.

EDMUND TREPKA.

UWAGI W SPRAWIE CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO.

Wielki pożytek istnienia prywatnych i państwowych instytutów naukowych nie wzbudza już w nikim wątpliwości: tylko zakłady, uwolnione od codziennej pracy wykładowo-pedagogicznej, mogą w sposób metodyczny i z całkowitą konsekwencją — badać i rozwiązywać ważne zagadnienia z dziedziny nauki i techniki. Dlatego też — za przykładem Niemiec, gdzie oddawna już istnieją liczne, znakomicie wyposażone pracownie dla wielu gałęzi przemysłu — poszły po wojnie inne państwa, przedewszystkiem Francja, Anglja i Stany Zjednoczone — tworząc instytuty naukowe o rozmaitych formach i zakresach działania.

Polska dotychczas nie mogła zdobyć się na większy wysiłek w kierunku tworzenia instytutów naukowych. W dziedzinie chemji, dzięki niestrudzonej energji obecnego Prezydenta Rzeczypospolitej, posiadamy instytut, który istniał od r. 1916, jako przedsięwzięcie prywatne, a od r. 1922 przekształcił się na instytucję społeczną. Wkrótce już będziemy świadkami przeniesienia Chemicznego Instytutu Badawczego do Warszawy, gdzie praca we własnym gmachu zapoczątkowuje niewątpliwie nową erę; na czasie przeto będzie sformułowanie niektórych uwag, mających charakter postulatów co do przyszłej działalności Instytutu.

Istnieje teza o praktycznym pożytku badań, najwięcej nawet teoretycznych. Twierdzeniu temu dał np. wyraz znakomity profesor Collège de France p. Moureu, pisząc: *Toute découverte scientifique, si exclusivement contemplatif que paraisse d'abord son intérêt, ne peut manquer de conduire tôt ou tard à des applications pratiques.*

Jednak szczególne położenie Polski, konieczność rozwiązania niektórych

problematów doniosłych dla obrony Państwa, brak środków na jednoczesne prowadzenie badań w wielu dziedzinach i t. d. — muszą nas skłaniać do przemawiania za wnioskiem, aby prace Instytutu kierowały się w stronę zagadnień, mających już dziś praktyczną doniosłość. Parafrazując znane powiedzenie Sir Williama Ramsay'a — można twierdzić, że: „budżet nauki w Polsce powinien przewidywać umieszczanie kapitału na cele produkcyjne, dające znaczne procenty". Są zagadnienia tak pilne, bądź z punktu widzenia bezpieczeństwa kraju, bądź — poprawienia bilansu handlowego, że odkładanie ich na później odbija się ujemnie na naszej ogólnej sytuacji.

Wprawdzie Chemiczny Instytut Badawczy w swej dotychczasowej działalności nie był pochłonięty zagadnieniami wyłącznie teoretycznemi; przeciwnie — może się wykazać świetnemi wprost rezultatami w dziedzinie opracowania tematów z zakresu przeróbki ropy i tematów elektrochemicznych. Byłoby jednak pożądane, aby działalność Instytutu ogarnęła jeszcze inne dziedziny oprócz wymienionych, dość specjalnych.

Jak wynika ze sprawności Instytutu — najlepiej rozwinęła się jego działalność w kierunku współpracy technicznej z przedsiębiorstwami, nietylko dając doskonałe rezultaty technologiczne, lecz jednocześnie stwarzając najważniejszą podstawę finansową Instytutu. Należy mniemać, że działalność w tym kierunku powinna się jeszcze pogłębić i rozszerzyć, ogarniając w pewnej mierze całokształt naszej wytwórczości chemicznej. Znanym jest fakt, że posiadamy — obok przedsiębiorstw, pracujących według najbardziej postępowych metod, inne przedsiębiorstwa, które stosują metody niedoskonałe lub zgoła przestarzałe. Posiadamy też w kraju cały szereg surowców, produktów ubocznych i odpadków, które dotychczas nie zostały należycie wyzyskane. Zadaniem Chemicznego Instytutu Badawczego powinno być rozciągnięcie ogólnej pieczy nad harmonijnym rozwojem poszczególnych działów, które dopiero uzupełniając się nawzajem — tworzą wielki gmach przemysłu chemicznego.

Nieustanna myśl o wypracowaniu nowych metod lub o ulepszaniu już stosowanych powinna przyświecać Instytutowi, który musi stać się ośrodkiem promieniującym, szczególniej na mniejsze i mniej zorjentowane wytwórnie, zwracające się o pomoc i radę. Jeżeli np. chodzi o przeprowadzenie bardzo dokładnych badań, zwłaszcza analitycznych, które są czasem niezbędne nawet w mniejszych przedsiębiorstwach, to byłoby pożądane, aby istniała możność dokonywania ich w Instytucie.

Nie ulega wątpliwości, że bardzo owocną byłaby ścisła współpraca Chemicznego Instytutu Badawczego z Państwowym Instytutem Geologicznym, który może zbyt mało zdziałał dotychczas w zakresie odkrycia i uprzystępnienia surowców krajowych dla przemysłu chemicznego. Jako przykład — jeden z wielu — można wymienić sprawę pokładów minerałów fosforonośnych w dorzeczu Dniestru (Niezwiska) i w Sandomierskiem (Rachów). Pokładami temi zajmowano się dotychczas na sposób nieco partykularny, może nawet

energicznie, lecz bez naczelnej myśli udostępnienia złóż dla całego przemysłu nawozów sztucznych. Dopiero ujęcie sprawy przez Chemiczny Instytut Badawczy w porozumieniu z Instytutem Geologicznym pozwoliłoby nadać jej odpowiedni rozpęd.

Ogłaszanie z działalności Chemicznego Instytutu Badawczego corocznego sprawozdania, w którem byłby zobrazowany stan wszystkich gałęzi przemysłu chemicznego, ze specjalnem uwypukleniem dokonanych postępów, dostrzeżonych braków, możliwości i t. d., byłby przekonywującym dowodem opieki nad wytwórczością chemiczną, a jednocześnie uświadamiałby szeroki ogół o doniosłości problematów chemicznych.

WOJCIECH ŚWIĘTOSŁAWSKI.

OŚRODKI PRACY NAUKOWEJ W STANACH ZJEDNOCZONYCH.

Pięćdziesiąta rocznica założenia Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego obchodzona była we wrześniu r. bieżącego w Philadelphji z wielką uroczystością. Zwołano w tym czasie zjazd (72-gi z kolei) członków Towarzystwa i zaproszono do wzięcia udziału w obchodzie jubileuszowym wszystkich delegatów zagranicznych, którzy przybyli do Stanów Zjednoczonych na Międzynarodową Konferencję Unji Chemicznej, mającą się odbyć w połowie września w Washingtonie. Zjazd chemików amerykańskich zgromadził ogromny zastęp specjalistów, zarówno teoretyków, jak i przemysłowców i technologów; to też już sam udział w Zjeździe dał możność przyjrzenia się twórczości naszych kolegów z za Oceanu. Aby zobrazować i podać w liczbach stan zainteresowania poszczególnemi działami chemji czystej i stosowanej, przytaczam tabelkę z wyliczeniem sekcyj oraz podaniem liczby zgłoszonych referatów.

1.	Sekcja chem. biologicznej	28	10.	Sekcja chem. żelatyny i garbarstwa	16
2.	„ „ celulozy	11	11.	„ „ organicznej	47
3.	„ „ pedagogicznej	23	12.	„ „ medycznej	22
4.	„ historji chemji	17	13.	„ „ olejów	11
5.	„ barwników	21	14.	„ „ fizycznej i nieorg.	43
6.	„ gleboznawcza	17	15.	„ kauczuku	24
7.	„ gazowa	15	16.	„ naftowa	27
8.	„ technologji ogólnej	22	17.	„ cukrownicza	26
9.	„ agronom. i środ. spoż.	14	18.	„ chemji sanitarnej	9
				Ogółem	393

Już podczas wysłuchiwania referatów można było zauważyć, że zgłoszone przyczynki nietylko opracowywane były w pracowniach uniwersy-

teckich, ale również w znacznej mierze w Instytutach specjalnych naukowych oraz pracowniach fabrycznych. Jednakże dopiero zwiedzanie szeregu takich Instytutów jak „Bureau of Standards“, „Fixed Nitrogen Laboratory“ w Washingtonie „Bureau of Mines“, „Mellon Institute of Technology“ w Pittsburgu, lub wreszcie Instytutu Medycznego, założonego przez Rockfellera, oraz zapoznanie się z organizacją badań naukowych, prowadzonych w wielkich fabrykach chemicznych daje jasny obraz, gdzie się prowadzi twórcza praca naukowa w Stanach Zjednoczonych. Aczkolwiek więc Uniwersytety pozostają w dalszym ciągu ośrodkami kultywowania wiedzy, szczególnie wiedzy czystej, wspomniane typy Instytutów badawczych oraz pracownie fabryczne pod względem bogactwa, dokonywanych prac, zasobności żywej siły twórczej, uposażenia materjalnego, pewnego rozpędu w szerokiem traktowaniu zagadnień technicznych i powiązaniu ich z zagadnieniami czystej teorji wybijają się coraz bardziej naprzód, usiłując zająć przodujące stanowisko w tych dziedzinach przynajmniej, gdzie wiedza ścisła znajduje bliski kontakt z życiem. Dotyczy to nietylko prac technologicznych, gdzie możność utrzymania najbardziej bezpośredniego kontaktu z życiem udostępnia pracowniom fabrycznym to, na co badacz uniwersytecki, pracujący nad zagadnieniem technicznem pozwolić sobie nie może, ale obszerne działy t. zw. „czystej teorji“ rozwijają się dość swobodnie w wielkich pracowniach przemysłowych Stanów Zjednoczonych.

Dość wspomnieć, że wielka fabryka Eastmann'a w Rochester zaangażowała prof. Silberstein'a teoretyka-matematyka i potrafiła znaleźć zastosowanie dla wielkiego talentu tego uczonego, lub „General Electrical Compagny“ w Schenectady od lat wielu popiera i hojnie finansuje teoretyków tej miary, co Irving Langmuir, lub Coolidge.

Nie wszystkie jednak fabryki pozwolić sobie mogą na tak wielkie instalacje i bogate pracownie, to też równorzędnie rozwijają się i prosperują Instytuty Badawcze, o których wspomniałem na wstępie. W Bureau of Standards“ pracuje kilkaset pierwszorzędnych sił naukowych i technicznych nad rozwiązaniem całego szeregu zagadnień szczególnie z dziedziny pomiarów ścisłych, w „Fixed Nitrogen Laboratory“ sprawa wiązania azotu z powietrza skupia uwagę i pobudza twórczość kilkudziesięciu teoretyków i praktyków, w „Bureau of Mines“ pracuje wielu uczonych i techników nad zagadnieniem zabezpieczenia robotników od wypadków w górnictwie, nad fizjologicznemi warunkami pracy pod ziemią, nad analizą gazów, ich destylacją i t. d., „Mellon Institute of Technology“ w Pittsburgu jest do dyspozycji fabryk, które powierzają mu swe kłopoty, prosząc o ich rozwiązanie lub też przesyłają do Instytutu swych pracowników, aby w warunkach najdogodniejszych mogli opracowywać tematy technologiczne.

Zrozumienie konieczności prowadzenia badań teoretycznych, zakreślo-

nych na szeroką skalę, cechuje w Stanach Zjednoczonych nietylko technologów ale i przemysłowców. Typowym przykładem takiego zrozumienia może służyć wspomniana już wyżej pracownia „Fixed Nitrogen Laboratory“ w Washingtonie. Pracownia ta zbudowana podczas wojny była zobowiązana statutowo rozwinąć swą działalność w zakresie technologji procesów wiązania azotu z powietrza. Jednak niespełna 10-letnia działalność tej pracowni doprowadziła do harmonijnego rozwoju badań w dwóch kierunkach: technologicznym, jak to było w założeniu pierwotnem i fizyko-chemicznym-teoretycznym, jak to wypłynęło z konieczności połączenia wiedzy praktycznej z teorją. W chwili obecnej pracownia naukowa tego zakładu zgłosiła na Zjeździe chemików amerykańskich szereg przyczynków pierwszorzędnej wagi z zakresu aktywacji azotu, aktywacji cząsteczek wogóle, działania cząstek α na cząsteczki chemiczne i t. p.

Powierzchowne i krótkotrwałe zapoznanie się z warunkami życia naukowego w Stanach Zjednoczonych nie daje możności wyciągnięcia daleko idących wniosków, jednakże mimowoli powstaje pytanie, czy się nie kończy tam rola Uniwersytetów, jako głównych ośrodków badawczych w dziedzinie chemji i fizyki, a szczególnie technologji. Czy nadciągające corocznie tłumy młodzieży do Uniwersytetów z jednej strony, a pewne ubóstwo pracowni z drugiej — nie wytrąci Uczelniom Wyższym palmy pierwszeństwa w prowadzeniu badań w tych dziedzinach szczególnie, które są związane w ten, czy inny sposób z życiem praktycznem. Masowe kształcenie fachowców i uprawianie nauki — to dwa kierunki, którym się oddać musi jednocześnie profesor Uczelni akademickiej; całkowite oddanie się pracy badawczej jest jedynem zadaniem, pracującego bądźto w instytucie badawczym, bądź też w pracowni fabrycznej, zakrojonej na skalę amerykańską. Przy takiem postawieniu sprawy ze smutkiem skonstatować trzeba tragizm położenia uczonego, oddającego się pracy pedagogicznej w Uczelni Wyższej.

W naszych warunkach rzecz się przedstawia inaczej i znacznie mniej korzystnie. Pracownie fabryczne w Polsce nie mogą pretendować do miana badawczych placówek naukowych lub technologicznych. Na Uczelniach Wyższych nie posiadamy laboratorjów technologicznych, zakrojonych na odpowiednią miarę. Jedyną więc placówką, mającą za wyłączny swój cel rozwój przemysłu chemicznego w Polsce jest Chemiczny Instytut Badawczy, obchodzący swoje dziesięciolecie. Przeniesienie tego Instytutu do Warszawy ocenić musimy jako fakt doniosły, równoznaczny nietylko z rozszerzeniem jego działalności, ale z powiększeniem terenu działania. Nie wątpimy, że wkrótce stanie się on jednym z najważniejszych ośrodków twórczej pracy naukowej w Polsce.

Warszawa. Zakład chemji fizycznej Politechniki Warszawskiej.

JÓZEF MIKUŁOWSKI-POMORSKI.

SZKOLNICTWO ZAWODOWE W STANACH ZJEDNOCZONYCH PÓŁNOCNEJ AMERYKI.

Szkolnictwo zawodowe o poziomie nieakademickim, podobnie jak w wielu innych krajach, zaczęło się rozwijać intensywniej w Stanach Zjednoczonych P. A. dopiero w nowszych czasach. Rok 1917 jest w dziedzinie oświaty zawodowej Stanów Zjednoczonych początkiem nowej ery. Kongres uchwalił tak zwaną ustawę Smith-Hughesa, która tworzy szerokie podstawy dla szkolnictwa zawodowego i poddaje je na całym obszarze Stanów Zjednoczonych kierownictwu Związkowego Urzędu dla szkolnictwa zawodowego w Washingtonie (Federal Board for Vocational Education).

Aby zrozumieć doniosłość tego faktu należy wziąć pod uwagę to, że rozbudowane na wielką skalę szkolnictwo ogólnokształcące, od szkół powszechnych do Uniwersytetów jest administrowane autonomicznie przez poszczególne Stany. Rząd związkowy nie posiada dotychczas Ministerstwa oświaty (Department of Education), przy Ministerstwie spraw wewnętrznych funkcjonuje wprawdzie Biuro edukacyjne (Bureau of Education), ale wpływ jego jest niewielki. Zajmuje się statystyką szkolną, badaniami teoretycznemi, dostarcza informacyj, lecz niema możności oddziaływania w sposób wydatniejszy na organizację szkół i oświatę. Jeśli, pomimo to, ustrój szkolnictwa Stanów Zjednoczonych przedstawia się dosyć jednolicie, pod względem organizacji i metod nauczania, to przypisać to należy Stowarzyszeniom, a zwłaszcza National Education Association of the United States i wpływowi opinji publicznej na sprawy oświatowe.

Wielokrotnie stawiane wnioski o powołanie do życia Związkowego Ministerstwa oświaty, dotychczas upadały, choć miały powszechne i bardzo silne poparcie, szczególniej sfer nauczycielskich.

Że Kongres i Senat zajęły inne stanowisko wobec wykształcenia zawodowego, wytłómaczyć to sobie można głównie dwoma przyczynami. Po pierwsze, zainteresowanie wykształceniem zawodowem było niejednakowem w różnych Stanach; w niektórych Stanach było ono nawet zaniedbane, nieodpowiadało palącym potrzebom przemysłu, rolnictwa, handlu i gospodarstwa domowego.

Po drugie, wbrew rozpowszechnionemu przekonaniu, nawet wśród sfer pedagogicznych, zagadnienie wykształcenia zawodowego jest trudniejsze do rozwiązania od szkolnictwa ogólno kształcącego, zarówno pod względem pedagogiczno-dydaktycznym, jak i pod względem społecznym. Podstawy jego są mniej ugruntowane, nie posiada za sobą wiekowego doświadczenia, nowe formy życia przemysłowego i ekonomicznego wytwarzają nowe potrzeby.

Konkretne cele zawodowe, którym służyć ma, wywołują konieczność ciągłej ewolucji. To, co szkoła daje uczniowi, musi przedstawiać wartości, zdatne do szybkiego przeobrażenia się bezpośrednio w czyn. Oświata zawodowa produkuje w swych uczniach towar, który musi znajdywać pokup. O ile tego nie spełnia — traci rację bytu.

Szkolnictwo zawodowe Stanów Zjednoczonych już i przed rokiem 1917, budziło duże zainteresowanie europejczyka, dla ciekawych prób w nim robionych. Jak się wyraża Omer Buyse w swem dziele nagrodzonem przez królewską belgijską Akademję nauk p. t. Methodes americaines d'Education générale et technique (1913) „Szkoły europejskie, to drzewo cięte według zasad symetrji; szkoła amerykańska to bujny las, w którym każdemu drzewu starają się dać jaknajlepsze warunki rozwoju". Lecz to zainteresowanie szkolnictwem zawodowem amerykańskiem musi wzrosnąć w wielkim stopniu z chwilą, kiedy dzielny i tak umiejący pracować „Jankes", z całą umiejętnością organizowania, przystępuje do wytworzenia ogólno państwowego przygotowywania swej młodzieży do życia zawodowego przez szkołę i oświatę pozaszkolną.

Ustawa Smith-Hughesa skonstruowaną jest w ten sposób, iż każdy Stan, pragnący korzystać z zasiłków federalnych na szkolnictwo zawodowe, musi przyjąć szereg zasadniczych warunków zawartych w ustawie, poddać się Board'owi jako władzy kontrolującej i kooperować z nim w rozbudowie szkolnictwa.

Jestto rodzaj dobrowolnej dwustronnej umowy, która może być wypowiedzianą. Odpowiada to duchowi konstytucji amerykańskiej. Obecnie wszystkie Stany korzystają z dobrodziejstw powyższej ustawy. Wiele z nich posiada szkoły i instytucje oświaty zawodowej, nie korzystające z zasiłków federalnych i co do nich nie są skrępowane żadnemi zobowiązaniami, ale pośrednio i na nie wpływa praca Board'u.

Myśli przewodnie, wyrażające się w wytknięciu celów i zadań, w metodach nauczania przenikają do wszystkich szkół zawodowych; zainteresowanie oświatą zawodową zostało ogromnie pobudzone. Można ze słusznością twierdzić, iż dziś Board for Vocational Education ujął w swe ręce kierownictwo kształcenia zawodowego na całym obszarze Stanów Zjednoczonych.

Z postanowień organizacyjnych ustawy z r. 1917 najważniejszemi są następujące:

1-o Zasiłki pieniężne dawane są Stanom w stosunku do zaludnienia miejskiego i wiejskiego i pod warunkiem, że Stan na daną kategorję oświaty zawodowej wydatkować będzie przynajmniej tosamo, ile wynosi subwencja związkowa; w praktyce Stany wydatkują znacznie więcej.

2-o Zasiłki są udzielane tylko na płace nauczycieli, ich przygotowanie i dokształcenie, w małym odsetku na nadzór szkół. Zasadniczo zasiłki nie

mogą być używane na budowle i zakupno gruntów: te wydatki musi pokrywać Stan lub muszą pokrywać gminy z własnych środków.

3-o W każdym Stanie musi być urząd dla kształcenia zawodowego. Kwalifikacje naczelnika tego urzędu (supervisor), kwalifikacje nauczycieli ustanawia Związkowy urząd oświaty zawodowej, również zatwierdza program działania. Stany obowiązane są do składania sprawozdań. Związkowy urząd niema do czynienia z poszczególnemi szkołami, działa przez urzędy stanowe.

4-o Zasiłki związkowe otrzymują Stany na oświatę zawodową rolniczą, przemysłową, rękodzielniczą, gospodarczo-domową. Oświata zawodowa handlowa jest wykluczona z tego powodu, że powszechny jej rozwój i stan nie wymaga takiej pomocy; jednakowoż Związkowy urząd zajmuje się niem, przeprowadza badania, opracowywuje metody i t. p.

Ustawa Smith-Hughesa zawiera szereg wytycznych co do organizacji kształcenia zawodowego. Wiek uczniów ustanawia na powyżej lat 14-tu, t. j. poprzedzać je musi ukończenie szkoły powszechnej 8 kl. Cel jaki stawia wykształceniu jest: uzdolnienie ucznia do pożytecznej działalności w zawodzie.

5-o Nauczanie przeznaczone jest dla przygotowywujących się do zawodu i takich, którzy w nim już pracują. Dla pierwszych są przeznaczone całodzienne szkoły z dziewięciomiesięcznym rokiem szkolnym przy 30-godzinach zajęć tygodniowo, w czem połowa czasu ma być poświęconą zajęciom praktycznym.

W szkołach rolniczych żąda, by równocześnie z nauką klasową, uczniowie przez sześć miesięcy w roku mieli praktykę pod nadzorem nauczycieli.

Dla kształcenia już zarobkujących ustawa przewiduje dwa typy nauczania: dla młodszych w wieku od 14 do 18 lat szkoły uzupełniające (cząstkowe, part time schools) z kursem rocznym wynoszącym 144 godzin zajęć szkolnych, w porze dziennej; dla starszych (najniższy wiek 16 lat) szkoły wieczorowe.

6-o Od nauczycieli, wizytatorów i t. p. jednem słowem wszystkich działaczy w oświacie zawodowej ustawa Smith-Hughesa wymaga bardzo dobrego przygotowania praktyczno-zawodowego, nie lekceważąc jednak wykształcenia ogólnego i teoretycznego. Nauczyciel jest równocześnie instruktorem robót praktycznych. W szkołach zawodowych przemysłowych i rękodzielniczych spotykamy wielu nauczycieli rekrutujących się z inteligentnych robotników, dokształconych następnie w kierunku pedagogicznym i teoretycznym.

Sumy pieniężne przeznaczone przez Kongres na cele oświaty zawodowej wynoszą od roku 1926, stale corocznie, w zaokrągleniu 7,155.000 dol., z czego z górą miljon na kształcenie nauczycieli, reszta w połowie na oświatę rolniczą, w połowie na oświatę przemysłową łącznie z gospodarczo-domową (home economic). Pozatem urząd Związkowy otrzymuje na wydatki admini-

stracyjne i badania 200.000 dol. W stosunku do ogólnych wydatków na cele oświatowe, które w Stanach Zjednoczonych obliczają rocznie na dwa miljardy dolarów, nie jest to wiele, ale pamiętać trzeba, że fundusze kongresowe są tylko środkiem do ujęcia oświaty zawodowej pod wspólny kierunek i nie są współmierne z tem co w rzeczywistości oświata zawodowa kosztuje. Osobliwością dla nas jest to, że budżet Urzędu Związkowego jest ustalony na lata z góry. Działalność jego musi być przykrojoną do rozporządzalnych środków, ale nie potrzebuje kłopotać się corocznie o zdobycie potrzebnych mu kredytów.

Związkowy Urząd dla kształcenia zawodowego jest organem niezależnym, nie podlega żadnemu z ministerstw, lecz w jego pracach badawczych współdziałają z nim i na jego wezwanie odnośne ministerstwa: pracy, rolnictwa, handlu, biuro edukacyjne i t. d. Na czele Urzędu stoi ciało kolegjalne złożone z ministrów (secretary) pracy, rolnictwa, handlu, naczelnik biura oświatowego i trzech obywateli reprezentujących: pracę, rolnictwo, przemysł, powoływanych na lat trzy przez Senat, na propozycję Prezydenta. Organem wykonawczym jest dyrektor i sześciu naczelników działów oświaty zawodowej, w tem jedna kobieta, która jest naczelniczką działu gospodarstwa domowego.

Mamy tu organizację bardzo nieskomplikowaną. Kierownicze ciało kolegjalne jest bardzo nieliczne, mogące działać bardzo sprawnie, każda inicjatywa może być prędko i łatwo w życie wprowadzoną. Ogólnikowo zredagowana ustawa Smith-Hughesa nie krępuje swobody działalności Urzędu. Zadaniem głównem Urzędu Związkowego jest praca nad ulepszeniem metod organizacji i nauczania oświaty zawodowej, przy współudziale urzędów stanowych dla kształcenia zawodowego. W tym celu przeprowadza rozległe studja, ogłaszane w specjalnych biuletynach, których liczba do r. 1925 wynosiła z górą setkę, zwołuje konferencje zawodowe, na których omawia się, co ma umieć pracownik danego zawodu i w jaki sposób może zdobyć potrzebne mu wiadomości i umiejętności, jaką drogą dojść może do niezbędnej wprawy w ich zastosowywaniu. Fabryki, związki zawodowe energicznie współpracują z Urzędem Związkowym, gdyż ten w całokształcie zadań oświaty zawodowej bierze pod uwagę nietylko szkoły i t. p., lecz też i wszelkie urządzenia w fabrykach i warsztatach, w których odbywa się przygotowywanie nowozaciężnych robotników. W tym celu naprzykład bardzo dużo pracy poświęca sprawie odpowiedniego przygotowania majstrów (foremen). Wyżej wspomniane biuletyny są niezmiernie cennym materjałem dla każdego kto ma do czynienia z oświatą zawodową, zarazem dają nam poznać metodę pracy i przewodnie myśli organizacyjne oświaty zawodowej Board'u.

Zgodnie z charakterem umysłowości amerykańskiej wszelkie prace organizacyjne Urzędu Związkowego opierają się na niezmiernie drobiazgowej

analizie każdego zawodu, potrzebnych pracownikowi wiadomości i umiejętności. W ten sposób badane są z kolei wszystkie zawody. Pewne wyobrażenie o szczegółowości tych analiz może dać to np., że analiza zawodu maszynisty w biuletynie Nr. 52 p. t. Outlines of instruction in related subjects for the machinist's trade, obejmuje 78 str. druku petitem! i jest wynikiem ogromnych ankiet i konferencyj.

Pod względem metod nauczania Urząd związkowy propaguje zdobycze najnowszej pedagogji i dydaktyki. Fundamentem, na którym się opiera, są potrzeby realne życiowe, a nie teoretyczne, logicznie skonstruowane założenia. Oświata zawodowa w poglądach kierowników Board'u jest częścią ogólnego wykształcenia, zmierzającego do specjalnego celu, lecz mającą na równi z niem i głębsze cele wychowawcze.

Najlepszem bodaj ujęciem tych zasadniczych poglądów na oświatę zawodową jest dzieło Ch. Prossera i Ch. Allena p. t. Vocational Education in a Democracy 1925. Pierwszy z autorów jest jednym ze współtwórców ustawy Smith-Hughesa, a dzisiaj dyrektorem Instytutu Dunwoody'ego w Minneapolis, jednej z najbardziej postępowych szkół zawodowych; drugi jest pedagogicznym doradcą Urzędu związkowego i autorem dwuch bardzo cennych dzieł: „The instruktor the man and the job“ i „The foreman and his job“.

Porównywując metody amerykańskie nauczania zawodowego z naszemi wskazać musimy na dwie główne cechy je wyróżniające. Podstawy ogólne (t. zw. przedmioty zasadnicze) ograniczone są do ściśle niezbędnego zakresu, lecz ze zwróceniem ogromnej uwagi na dużą umiejętność ich wykorzystania.

Program nauczania zawodowego zgrupowany bywa nie według zasad logicznej konstrukcji myślowej, lecz według naturalnego życiowego układu. Elementy składowe rozmaitych wiadomości i umiejętności nie są traktowane osobno, lecz podawane w związku z konkretnemi, praktycznemi zadaniami zawodowemi, które uczeń musi rozwiązywać, przechodząc oczywiście od prostszych do bardziej złożonych.

Zasadą bardzo przestrzeganą jest nie obciążać ucznia wiadomościami zbędnemi, które według popularnego tam określenia potrzebują chłodni (cold storage) dla przechowania w pamięci, a zwykle niezużytkowane wietrzeją. Natomiast, nawet na najniższym poziomie nauczania, zaleca się wdrażanie ucznia do samodzielnego korzystania z dzieł, podręczników, do wyszukiwania sobie potrzebnych wiadomości i informacyj, zawsze na podstawie dokładnej analizy zagadnienia.

Nauka w szkołach zawodowych całodziennych, a zwłaszcza na kursach dopełniających i wieczorowych, rozpada się na szereg tematów, rozdziałów (short units), które uczeń opanować musi praktycznie i teoretycznie zanim przejdzie do następnego rozdziału. Daje to, między innemi i te korzyści, że uczeń zyskuje poczucie, iż się rzeczywiście czegoś nauczył, przebywając

w szkole nawet krótki przeciąg czasu. To go zachęca do wykorzystywania każdej sposobności do nauki. Gdy tylko zajęcia zarobkowe pozwalają młodemu robotnikowi, powraca on na kurs dopełniający lub kursa wieczorowe i tak rozdziałami powoli dokształca się. Z tych dokształconych robotników wychodzą często dyrektorzy największych przedsiębiorstw.

Powyżej starałem się przedstawić znamienne przejawy na polu oświaty zawodowej w Stanach Zjednoczonych, oraz te przewodnie myśli, które stanowić mają podstawę planowanej organizacji.

Równocześnie z rozbudową i organizacją oświaty zawodowej, widzimy za Atlantykiem ruch w kierunku skoordynowania z nią szkolnictwa ogólnokształcącego. Szkoła powszechna ośmioletnia zdaje się, że zostanie wkrótce zastąpioną sześcioletnią. Szkoła średnia (high school) z czteroletniej stanie się również sześcioletnią, z podziałem na dwa oddziały (junior i senior, każdy po 3 lata) planują zaprowadzenie w junior high school — ogólnych kursów przemysłowych (general industrial Courses), których celem jest obznajomienie ucznia z rozmaitemi zawodami celem ułatwienia mu wybrania sobie zawodu.

W senior high school, a więc uczniowie w wieku od 15 do 18 lat obok przedmiotów ogólno-kształcących, ci którzy tego potrzebują, mają mieć możność już gruntowniejszego przygotowywania się do wybranego zawodu, a nawet w pewnych wypadkach, ze szkołą średnią ogólno-kształcącą, ma być połączona rzeczywista szkoła zawodowa. Ułatwia to system szkoły średniej, gdzie uczeń może sobie wybierać szereg przedmiotów oprócz obowiązkowych, podstawowych.

Już obecnie widzimy, że szkoły średnie typu miejskiego dają uczniom możność przygotowania się do handlu, do administracji i t. p. Od r. 1917 w szkołach średnich typu wiejskiego organizuje się oddziały gospodarstwa domowego dla dziewcząt i oddziały rolnicze dla chłopców. Tych ostatnich funkcjonuje już dzisiaj około 3.000.

Ze szkół średnich amerykańskich mały odsetek uczniów przechodzi do szkół akademickich (college), większość wchodzi do życia praktycznego — wskutek czego jest ona coraz więcej organizowaną w kierunku służenia potrzebom życiowym szerokich mas.

ADOLF SIWICKI.

W SPRAWIE POLSKIEGO CUKROWNICZEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO.

„Idą czasy, których znamieniem będzie wyścig pracy, jak przedtem był wyścig żelaza, jak przedtem był wyścig krwi...“

(Józef Piłsudski).

Cukrownictwo polskie, które święci dziś swój stuletni jubileusz, zarówno jak nasiennictwo buraczane — poszczycić się mogą niemałemi zdobyczami w swojej dziedzinie. Jednakże krępująca nas niewola w znacznej mierze hamowała przez długi szereg lat normalny rozwój naszej gospodarki społecznej; ogromnie ucierpiał przemysł skutkiem zawieruchy wojennej i dziejów lat ostatnich. Obecne zaś tętno życia ekonomicznego i niesłychanie trudne warunki konkurencji na wszechświatowym rynku cukrowym stawiają cukrownictwu polskiemu bardzo daleko idące wymagania. Aby się nie znaleźć w końcu szeregu producentów, aby bodaj wogóle się ostać w walce ze współzawodnikami, — przemysł nasz musi i powinien imać się wszelkich środków ku podniesieniu wydajności cukru z *ha* plantacji buraczanej, obniżeniu kosztów produkcji, racjonalnemu wyzyskaniu odpadków fabrykacji.

Jednym ze środków, prowadzących do wskazanych celów, — powszechnie dziś uznanym i stosowanym w różnych krajach i w różnych gałęziach przemysłu — jest należycie zorganizowane doświadczalnictwo. Z dumą oraz w uznaniu zasług pokoleń, które odeszły, możemy stwierdzić, że potrzeba takiej organizacji była u nas rozumiana już od dłuższego szeregu lat, i że — pomimo ciężkich warunków istnienia pod zaborcami — w zakresie doświadczalnictwa buraczano-cukrowniczego robiono u nas sporo i robiono dobrze.

Mamy stare przedsiębiorstwa nasienne, liczące po kilkadziesiąt lat istnienia. Stacje doświadczalno-selekcyjne tych firm bardzo się zasłużyły sprawie wyhodowania wysokocukrowego polskiego buraka. Przed trzydziestu pięciu laty zorganizowano w b. Królestwie Kongresowem t. zw. Delegację Nasienną, wyłonioną z Sekcji Cukrowniczej Warszawskiego Oddziału Towarzystwa Popierania Przemysłu i Handlu [1]). Organizacja ta przez szereg lat przeprowadzała rodzaj konkursów: sprowadzano z cukrowni nasiona buraczane krajowego i zagranicznego pochodzenia, wysiewano próby ich na polach doświadczalnych, urządzanych w różnych miejscowościach b. Królestwa i b. Cesarstwa Rosyjskiego, zestawiano osiągnięte wyniki doświadczeń i podawano je następnie do wiadomości publicznej. Wieloletnia (z przerwą w la-

[1]) Sekcji Cukrowniczej — w poźniejszym czasie przekształconej na Związek Zawodowy Cukrowni b. Królestwa Polskiego.

tach 1915—1921) systematyczna i celowa praca Delegacji Nasiennej, której pierwszym prezesem był ś. p. M. Wortman, wieloletnim sekretarzem zaś — ś. p. T. Rutkowski, — ogromnie przyczyniła się do rozwoju nasiennictwa w b. Kongresówce — tak dalece, że buraki nasze pod względem cukrowości i innych cech oddawna nie ustępują produkowanym u sąsiadów [1]). Wspomnieć tu należy również o utrzymywanych przez cukrowników polskich stacjach rolniczo-cukrowniczych — jak np. w Jeżówce, w Grodzisku, przeznaczonych do prowadzenia badań w zakresie hodowli i uprawy buraka cukrowego, oraz o stacji chemiczno-rolniczej przy wyższej szkole rolniczej w Dublanach i t. p.

Mówiąc o doświadczalnictwie cukrowniczem, nie można nie podnieść ogromnych zasług „Gazety Cukrowniczej", na której łamach już od lat 33-ch znajdują miejsce wszelkie przyczynki naukowo-badawcze, sprawozdania z doświadczeń, referaty i t. p., oraz zasług jej redaktorów, zwłaszcza — pierwszego, ś. p. T. Rutkowskiego.

W r. 1898 (d. 1 lipca) środkami cukrowni b. Królestwa Polskiego założona została w Warszawie instytucja, której zadaniem było przeprowadzanie — w ścisłym kontakcie z przemysłem — badań i doświadczeń w dziedzinie chemji, analityki i techniki cukrowniczej, — instytucja, do dziś dnia istniejąca, mianowicie — Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Sprawie organizacji i działalności Laboratorjum musimy tu poświęcić słów kilka.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze powstało i utrzymywane było ze składek cukrowni b. Kongresówki, które zadeklarowały na rzecz jego subsydjum w wysokości 0,15 kop. od puda produkcji rocznej cukru, w pierwszym roku zaś, ze względu na wydatki inwestycyjne, wpłaciły podwójną składkę w wysokości 0,3 kop. od puda cukru; wysokość składki ulegała w późniejszym czasie pewnym zmianom. Jak skromne były środki Laboratorjum, sądzić można z tego, że np. w r. 1904—5 całkowity jego budżet wyniósł ok. 8.700 rb., w czem było — ok. 3.860 rb. ze składek 24 cukrowni polskich [2]), (które dawały wówczas tylko po 0,08 kop. od puda produkcji użytecznej), 4000 rb. subsydjum od Wszechros. Tow. Fabrykantów Cukru, ok. 700 rb. z wpływów za wykonane przez Laboratorjum analizy; na wynagrodzenie pracowników wydatkowano tylko ok. 3.040 rb., (lokal składał się z kilku niewielkich pokojów w domu Nr. 3 przy ul. Składowej). Naczelne kierownictwo i opieka nad Laboratorjum należały do zarządu; członkami pierwszego zarządu byli: dyrektorowie cukrowni — ś. p. Z. Lubiński, ś. p. M. Łebkowski, ś. p. B. Broniewski i ś. p. S. Jabłkowski oraz późniejszy pierwszy redaktor „Gazety Cukrowniczej" ś. p. T. Rutkowski. Pierwszym kierownikiem C. L. C. był ś. p. dr. M. Kowalski, uczeń prof. Kostaneckiego

---

[1]) Wspomniana „Delegacja" istnieje i dzisiaj — pod nazwą Delegacji Nasiennej przy Radzie Naczelnej Polskiego Przemysłu Cukrowniczego.

[2]) Wiele fabryk zalegało z wypłatą należności.

z Berna Szwajcarskiego, b. asystent Politechniki Lwowskiej, współautor „Cukrownictwa“ ; pierwszym asystentem był inż. Z. Przyrembel, obecny redaktor „Gazety Cukrowniczej“. Po M. Kowalskim C. L. C. prowadzone było kolejno przez p. p.: dr. L. Nowakowskiego (1903—1911 r.), ś. p. dr. fil. inż.-techn. J. Babińskiego (1911—1921 r.), inż. T. Śliwińskiego (1922—1925 r.); od 1 kwietnia r. 1925 kierownikiem jest profesor Politechniki Warszawskiej inż.-techn. K. Smoleński. Z dawniejszych asystentów oprócz p. Przyrembla wymienić należy tak dzielnych chemików-technologów, jak dr. K. Dorant, inż. St. Kozakowski, J. Muszyński. Poza stałym personelem (kierownik i 1—2 asystentów) udział w pracach C. L. C. brali przygodnie — zazwyczaj 1—2 początkujących chemików lub praktykantów.

W działalności C. L. C. zapanowała dłuższa stagnacja, spowodowana wypadkami politycznemi, w okresie lat 1917—1922, — jednak jego dorobek chemiczno-technologiczny jest niemały. Za 28 ubiegłych lat istnienia (od 1 lipca 1898 r. do końca listopada r. b. 1926) Laboratorjum wykonało 42 prace badawcze w zakresie chemji i techniki cukrowniczej, 28 prac w zakresie metodyki analitycznej, 20 innych prac badawczych (przeważnie o charakterze analitycznym) [1]), ogłosiło drukiem przeszło 20 większych rozpraw i referatów, dotyczących aktualnych spraw przemysłu cukrowniczego, — nie licząc długiego szeregu referatów i przekładów z obcego czasopismiennictwa fachowego i drobnych artykułów w czasopismach technicznych. Pozatem Laboratorjum przeprowadziło szereg ekspertyz, w dziale zaś analitycznym C. L. C. wykonano kilka tysięcy analiz produktów cukrowniczych oraz materjałów, mających zastosowanie w fabrykach cukru, badań produktów spożywczych na sacharynę i t. p. Działalnością swą, przystosowaną do potrzeb przemysłu i ściśle z nim związaną, Laboratorjum położyło wielkie zasługi dla cukrownictwa polskiego.

Od kwietnia r. 1924 C. L. C., podobnie jak „Delegacja Nasienna“ (jak wydawnictwo „Gazety Cukrowniczej“), weszło w skład agend wszechpolskiej organizacji cukrowniczej — Rady Naczelnej Polskiego Przemysłu Cukrowniczego. W związku z tem Laboratorjum uzyskało większy kredyt inwestycyjny, dzięki któremu udało się mu zaopatrzyć w niektóre nowe przyrządy do badań analitycznych oraz nabyć kilka aparatów do doświadczeń technologicznych. Nieco wcześniej zaś — lokal Laboratorjum (przy Krakowskiem Przedmieściu w d. Nr. 7) rozszerzony został do 6 pokojów o powierzchni ogólnej ok. 180 m^2, i Centr. Labor. Cukrowniczemu została przekazana bibljoteka Związku Zawod. Cukrowni b. Król. Polskiego, co wydatnie powiększyło księgozbiór Laboratorjum. Roczny budżet C. L. C. wynosi obecnie ok. 100.000 zł. W roku ostatnim Laboratorjum, w zwiększonym zespole pracowników i pod światłym kierunkiem prof. K. Smoleńskiego,

---

[2]) W rachunku powyższym uwzględnione są tylko prace ogłoszone drukiem.

opracowało już parę aktualnych bieżących tematów, oraz rozpoczęło cykl badań na warsztatach fabrycznych z zakresu technologji cukru.

Zastanawiając się nad streszczoną tu pobieżnie historją zbiorowych poczynań i prac techników polskich w dziedzinie doświadczalnictwa buraczano-cukrowniczego, — słusznie powinniśmy dojść do przeświadczenia, że nie brakło nam potrzebnej inicjatywy twórczej, wiedzy i sił, i że — pomimo nawet niesprzyjających warunków politycznych i ekonomicznych — umieliśmy się organizować i iść z postępem czasu, nie dając się zdystansować innym. Ale — nie możemy ani przez chwilę stać w miejscu — nie możemy zadowalniać się dziś tem, co było zdobyte i było wystarczające przed laty! Żyjemy w czasach „wyścigu pracy" — buraczany zaś przemysł cukrowniczy wogóle, a przemysł cukrowniczy polski w szczególności — przeżywa niesłychanie ciężki kryzys. Aby zwycięsko wyjść z niego, konieczne są heroiczne środki: zbiorowy wysiłek społeczeństwa, wytężona i skoordynowana praca rolnika, technika i uczonego polskiego oraz poparcie ze strony państwa. Chodzi, jak to już zaznaczyłem na wstępie, o wydatne zwiększenie plonów buraczanych, daleko idące obniżenie kosztów produkcji, o należyte zużytkowanie wszelkich odpadków. Jako ważny czynnik twórczy w zbiorowej akcji, zmierzającej ku wskazanym celom, niezbędna jest i musi być powołana do życia u nas — kierownicza instytucja badawcza, należycie zorganizowana i uposażona, w której byłybyześrodkowane i prowadzone w odpowiedniej skali i tempie prace nad rozwiązywaniem zagadnień, wiążących się z udoskonaleniem produkcji buraka i cukru. Wielki czas, aby powstał Polski Cukrowniczy Instytut Badawczy — na wzór czeskosłowackiego instytutu cukrowniczego w Pradze lub niemieckiego w Berlinie, na wzór naszych — Chemicznego Instytutu Badawczego, Instytutu Węglowego i in.

Zobaczmy, jak wyglądają cukrownicze instytuty badawcze u naszych najbliższych sąsiadów.

Berliński instytut w obecnej swej postaci istnieje od r. 1903, praski (również w teraźniejszej postaci) — od r. 1923 — i zarówno pierwszy jak drugi — powstały drogą ewolucji ze skromnych przed laty pracowni badawczych (berlińskie „Vereins-Laboratorium" założone zostało w r. 1867, praska „Výzkumná Stanice Cukrovarnická" — w r. 1896). Trzy lata temu dopiero otwarty praski „Výzkumný Ustav Československého Průmyslu Cukrovarnického", jako instytucja młodsza, korzystająca z doświadczenia starszej, — prześcignął swój wzór — berliński „Institut für Zuckerindustrie" — zarówno pod względem pomieszczenia, urządzeń technicznych i środków materjalnych, jak pod względem rozwinięcia poszczególnych działów oraz liczby odpowiednio wyspecjalizowanych pracowników — i bezsprzecznie może być uważany dziś za wzór instytutów tego rodzaju. Nie dotykając szczegółów orga-

nizacji instytutu czeskosłowackiego [1]), wskażę tylko, że posiada on w Pradze, na placu własnym o powierzchni ok. 7000 m^2, wielopiętrowy obszerny gmach (ok. 600 m^2 w planie, przeszło 100 ubikacyj), mieszczący liczne pracownie, gabinety i sale z instalacjami doświadczalnemi i pomocniczemi, posiada cieplarnię wegetacyjną, pólko doświadczalne, wreszcie — domy mieszkalne dla pracowników i służby oraz inne potrzebne budynki; na całość Instytutu praskiego składa się pięć oddziałów (chemiczno-techniczny, fizyczno-chemiczny, buraczany, oddział hygjeny buraka, oddział maszynoznawczy), z których każdy rozporządza odpowiednio zaopatrzoną pracownię, zajmującą kilka pokojów; pozatem do ogólnego użytku służy szereg specjalnych gabinetów i instalacyj oraz bogaty księgozbiór (ok. 6000 tomów, nie licząc nowych roczników czasopism, otrzymywanych w liczbie 80—90); w obszernej dwupiętrowej hali ustawione są aparaty do doświadczeń w skali półfabrycznej, do przyrządzania i przerabiania materjałów w większej ilości i t. p.; pracownie są urządzone według ostatniego słowa techniki i zaopatrzone w najnowsze przyrządy i aparaty; personel instytutu stanowią: dyrektor, kierownicy poszczególnych oddziałów, adjunkci i asystenci (w liczbie 5—6), liczni praktykanci z akademickiem wykształceniem, urzędnicy (w liczbie 2) do spraw administracyjno-gospodarczych oraz służba; koszty nabycia i regulacji placu, budowy gmachów i urządzenia wewnętrznego instytutu — łącznie z wartością ofiarowanych w naturze materjałów budowlanych i aparatury oraz inwentarza b. praskiej „Stacji Doświadczalnej“ — mogą być oszacowane w przybliżeniu na 17,000.000 koron (czyli ok. 4,600.000 zł.), roczny zaś budżet wynosi około 1,000.000 koron (czyli ok. 270.000 zł.). Instytut posiada filję w Brnie pod nazwą „Stacji doświadczalnej“. Jest ona związana z Politechniką Brneńską, gdyż jest prowadzona przez profesora tej uczelni i mieści się w gmachu tejże. Stacja zajmuje kilka sal, jest też świetnie urządzona — i współpracuje z Praskiem Instytutem w działach chemiczno-technicznym i buraczanym.

Tak oto się przedstawia instytut cukrowniczy czeskosłowacki! Podobnie, choć mniej imponująco, wygląda instytut niemiecki. Gdy się przeniesie myślą do warunków polskich, mimowoli się rodzi trwożne pytanie: czy „stać“ nas na to, czy możemy się zdobyć na coś podobnego?!... Odpowiedź musi być i możliwa jest tylko jedna: tak, *możemy*, bo *powinniśmy* zdobyć się — musimy się podźwignąć, musimy znaleźć niezbędne środki i siły, — inaczej będziemy wyprzedzeni w „wyścigu pracy“, zejdziemy do rzędu nędzarzy, parjasów, niewolników innych narodów! Polski Instytut Cukrowniczy istnieć musi — i powstanie — tak, jak powołany został do życia Instytut Chemiczny, jak powstają w Polsce inne instytuty podobne: dzieje cukrownictwa polskiego z lat ubiegłych są rękojmią, że przemysł ten i dziś, oparty w swym wysiłku

[1]) Wyczerpujący opis tego instytutu podałem w „Gaz. Cukr.“ r. b. w Nr. 13—15, w artykule swym p. t. „Z wycieczki zagranicę w lecie r. 1925“, do którego interesujących się odsyłam.

o współpracę ogółu, zdoła się przystosować do wymogów życia! Podstawę, zawiązek przyszłej placówki badawczej — w postaci Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego — wszak już posiadamy. Posiadamy też, w postaci narazie rozproszonej, niektóre inne elementy przyszłego Instytutu, jako to: Delegację Nasienną, nasienne stacje doświadczalne. Mamy naukowo wykwalifikowanych fachowców w dziedzinie cukrownictwa, chemji, maszynoznawstwa, nasiennictwa i hygjeny buraka, mamy spory zastęp wyszkolonej i żądnej pracy twórczej — młodzieży. Chodziłoby o przekształcenie, rozwinięcie i skupienie istniejących elementów, ściągnięcie nowych sił i stworzenie skonsolidowanej organizacji. I to przyszłoby nam łatwo. Trudniej będzie ze sprawą materjalną: skąd i jak zdobędziemy środki na pobudowanie gmachu, zaopatrzenie i utrzymanie Instytutu?! Aby odpowiedzieć na to pytanie, musimy przedewszystkiem ustalić plan pożądanej organizacji naszego Instytutu.

Zaznaczyć należy, że ostatniemi laty myśl o konieczności stworzenia Polskiego Instytutu Cukrowniczego rzucana była w naszych sferach cukrowniczych już niejednokrotnie. Mówił np. o tem na jednem z posiedzeń Związku kierowników Cukrowni Rz. P. w r. 1924 — inż. T. Śliwiński [1]), wspominał o tej sprawie na łamach „Gaz. Cukr." również piszący te słowa [2]), ostatnio zaś — na nowo i wsposób więcej konkretny — poruszył sprawę tę prof. K. Smoleński. Na zebraniu Związku Kier. Cukr. Rz. P. w dniu 13 września r. b., nawiązując w przemówieniu, wypowiedzianem z wielką swadą w barwnej staropolszczyźnie, do obchodu stuletniej rocznicy polskiego przemysłu cukrowniczego (1826—1926 r.), — prof. Smoleński zwrócił się do czołowych przedstawicieli przemysłu i kierowników cukrowni z gorącym apelem do upamiętnienia tej rocznicy dziełem założenia Polskiego Instytutu Cukrowniczego, następnie zaś — podał w ogólnych zarysach plan organizacji przyszłego Instytutu. Przemówienie prof. Smoleńskiego spotkało się z ogólnym aplauzem uczestników zebrania i wywołało ożywioną dyskusję, obecni zaś członkowie Zarządu C. L. C., w myśl wniosku mówcy, podjęli się misji opracowania — przy udziale zaproszonych fachowców — szkicowego projektu organizacji Instytutu i przedstawienia sprawy Radzie Naczelnej P. P. C. Zgodzono się, że siedzibą przyszłego Instytutu Badawczego powinna być Warszawa, jako jeden z ważniejszych ośrodków polskiego przemysłu cukrowniczego, jednocześnie zaś jako centrum naszego życia kulturalnego i stolica państwa. W myśl naszkicowanego przez prof. Smoleńskiego planu, który we wspomnianem zebraniu nie napotkał sprzeciwu i który uważany jest za najzupełniej słuszny również przez autora niniejszej notatki, — Instytut nasz powinien posiadać następujące działy: 1) dział technologiczny, którego zadaniem byłoby: *a)* przeprowadzanie badań nad procesami fabrykacyjnemi, —

[1]) por. „Gaz. Cukr." r. 1925, Nr. 1/2.

[2]) p. zeszyt Nr. 15, r. 1926.

badań wykonywanych głównie na warsztacie, częściowo — w doświadczalni, którą powinien mieć u siebie Instytut, *b)* badanie i ocena nowych pomysłów technologicznych i *c)* samodzielne opracowywanie nowych metod (terenem doświadczeń i badań, należących do grup *b* i *c*, byłaby doświadczalnia); 2) dział chemiczny z oddziałami: *a)* analitycznym, któryby opracowywał nowe i sprawdzał istniejące — metody analityczne, posiadające znaczenie dla cukrownictwa, oraz wykonywał ważniejsze analizy dla cukrowni i *b)* oddziałem chemji buraka i produktów cukrowniczych; 3) dział buraczany, przeznaczony do badań i prac w zakresie uprawy i selekcji oraz chorób i szkodników buraka; 4) dział maszynoznawstwa i techniki cieplnej — dział studjów w zakresie aparatury cukrowniczej oraz techniki konstruowania i zestawiania aparatów i maszyn, przeznaczonych do wytwarzania i zużytkowania ciepła i pary w cukrowni; zaznaczyć należy, iż zarówno w dziale 1-szym jak 2-gim — szczególne uwzględnienie znaleźć powinna wiedza fizyko-chemiczna, zwłaszcza — chemja koloidów, w związku z czem niezbędne byłyby odpowiednie kwalifikacje pracowników tych działów.

Mogłaby być mowa o większem rozwinięciu działów Instytutu: np. z buraczanego działu mógłby być wyodrębniony specjalny dział biologji, patologji i parasitologji buraka, z działu chemicznego — osobny dział fizykochemiczny i t. p. Sądzę jednak, że należałoby odłożyć to do czasu bardziej sprzyjającego rozbudowie Instytutu, obecnie zaś ograniczyć się do podanego wyżej schematu, — raczej, możliwe nawet, połączyć narazie działy — chemiczny i technologiczny — w jeden, co wpłynęłoby na zmniejszenie kosztów utrzymania Instytutu.

Co się tyczy gmachu, w którym ma się mieścić Instytut Cukrowniczy, to uważam, że — drogą bardziej zcentralizowanego, aniżeli to jest w Pradze, rozplanowania niektórych ubikacyj laboratoryjnych i lokali pomocniczych oraz innych zmian — moglibyśmy w znacznej mierze zaoszczędzić na kubaturze, a więc na kosztach budowy, oraz na kosztach wewnętrznego urządzenia sal i laboratorjów Instytutu.

Trudno jest w tej chwili dać dokładny rachunek, lecz w przybliżeniu koszty budowy i urządzenia (początkowo, być może, niekompletnego) gmachu właściwego Instytutu w skali takiej mniej więcej, jak instytut berliński, oraz koszty budowy skromnego domu dla pracowników i służby — oszacować można na ogólną sumę około 3,500.000 zł. Koszty zaś utrzymania Instytutu w pierwszych latach — obliczam w przybliżeniu na 250.000 zł. rocznie.

Środki, potrzebne na założenie Instytutu, mogłyby być zebrane drogą samoopodatkowania fabrykantów w pewnym stosunku do produkcji cukru. Do pomyślenia jest i druga droga, mianowicie — wprowadzenie na czas jakiś dodatkowego podatku, obciążającego każdy *ctn. metr.* wypuszczanego na rynek cukru. W ostatnim przypadku całe społeczeństwo przyczyniłoby się do stworzenia instytucji, posiadającej doniosłe znaczenie dla całości gospo-

darki narodowej. Z doświadczenia z pewnością twierdzić można, że ta droga uzyskania subsydjum dla jakiejś instytucji lub akcji pewniej i prędzej prowadzi do celu.

Obliczmy, jakby wyglądały wskazane wyżej kwoty w stosunku do naszej wytwórczości, przyjmując produkcję roczną 5,600.000 *ctn. mtr.*, czyli tyleż worków po 100 *kg.* — białego cukru. Kwota 3,5 mil. zł. w stosunku do 5,6 mil. worków czyni 3,5 : 5,6 = 0,625 zł., czyli 62,5 gr. na 1 worek cukru. Obciążenie to można byłoby rozłożyć na dłuższy okres, np. na 3, nawet na 4 lata. Jednakże sprawa powołania do życia Polskiego Cukrowniczego Instytutu Badawczego jest sprawą tak dalece niecierpiącą zwłoki, że konieczny jest większy wysiłek! Sądzę mianowicie, że powinniśmy zdobyć potrzebne środki na założenie Instytutu w ciągu nie więcej jak 2-ch lat. W takim razie obciążenie wypadłoby 31,25 gr. na worek, czyli *na założenie Instytutu Cukrowniczego* potrzeba byłoby dać *w eiągu 2-ch lat* w przybliżeniu *0,3 grosza od każdego 1 kg cukru.*

Co się tyczy *kosztów utrzymania Instytutu*, które ponosić będzie musiał przemysł, to będą one stanowiły: 250.000 (zł.): 5,600.000 (*ctn. mtr.*) = ok. 0,045 zł. od worka, czyli zaledwie *0,045 grosza od każdego 1 kg wyprodukowanego cukru.*

Powyższy krótki rachunek wymownie chyba świadczy o tem, że środki materjalne na ufundowanie Instytutu Cukrowniczego oraz na jego utrzymanie — znaleźć się mogą — i znajdą bez nadmiernych trudności! Instytut zaś ten podźwignie i pchać będzie naprzód nasz przemysł, na czem w ostatecznym wyniku zyska nie tylko kapitalista polski, lecz — całe społeczeństwo, cały naród — Państwo Polskie!

Warszawa, Politechnika 10 listopada 1926 r.

ZYGMUNT PRZYREMBEL i WIKTOR OSTEN-SACKEN.

POLSKI PRZEMYSŁ CUKROWNICZY.

I. Rozwój cukrownictwa na ziemiach polskich przed wojną światową.

(Napisał Zygmunt Przyrembel).

Zapoczątkowane tu i ówdzie już za czasów Księstwa Warszawskiego próby uprawy buraków cukrowych, oraz otrzymywania z nich cukru, doprodziły wreszcie w roku 1820 do powstania na ziemiach dawnej Polski pierwszej, cukrowni, która stanęła w Wielkopolsce. w majątku Gołowo, należącym do hr. Józefa Mycielskiego. Około roku 1823 zaczął wyrabiać cukier z buraków Teodor Mrozowicki w Puźnikach w Galicji, w roku zaś 1826 Henryk hr.

Łubieński założył cukrownię w Częstocicach w Królestwie Kongresowem. Jeśli dodamy, że na Litwie, w majątku Boćki, należącym do hr. Jana Potockiego, w roku 1827 założyli fabrykę cukru Francuzi specjaliści d'Aubigné i Doassan, zaś w roku 1826 uruchomiono cukrownie w Trozczynie u Poniatowskich na Ukrainie, to będziemy mieli obraz zapoczątkowania tej nowej gałęzi przemystu w trzeciem dziesięcioleciu ubiegłego stulecia we wszystkich dzielnicach dawnej Polski.

Po tych pierwszych, wyżej wymienionych cukrowniach w szybkim tempie powstawały we wszystkich dzielnicach dawnej Polski coraz to nowe fabryki cukru, a w tych początkach rozwoju cukrownictwa w Polsce, Galicja przodowała pod tym względem innym prowincjom. Po cukrowni w Puźnikach w krótkim stosunkowo przeciągu czasu powstał cały szereg nowych fabryk cukru, zakładanych w Sokołówce, Kołodziejówce, Olszanicy, Zbarażu, Krzywczycach, Białym Kamieniu, Żurawnikach, Tłumaczu, Grzymałowie, Rzepniowie, Niżniowie, Łańcucie, Wierzawicach, Oparowie, Biłce, Koszyłowcach i w Czarnuszowicach, przyczem wszystkie te fabryki stanęły w okresie między rokiem 1823 a 1844. Rozszerzając ramy tego okresu w jedną i w drugą stronę, a mianowicie przesuwając jego początek na rok 1820, a koniec na 1850, otrzymamy pierwszy charakterystyczny w dziejach rozwoju cukrownictwa polskiego okres w którym przemysł cukrowniczy stał na poziomie wytwarzania rękodzielniczego i obywał się bez pary.

W Wielkopolsce ten pierwszy okres zaznaczył się również powstaniem całego szeregu cukrowni, z pośród których najdawniejszą była wspomniana już wyżej cukrownia w Gołowie, po niej stanęły fabryki cukru w Nowej Wsi, Spławiu, Turwi, Pudliszkach, Oporówku, Starogrodzie, Karolewie, w Gołaczynie i w Dłoniach.

W tym samym czasie również szybko rozwijało się cukrownictwo w Królestwie Kongresowem. Po cukrowni w Częstocicach, założonej jakeśmy wspomnieli wyżej w roku 1826, stają fabryki cukru w Guzowie, oraz w całym szeregu miejscowości, położonych w różnych punktach Królestwa Kongresowego, a z „wykazów fabryk cukrowych w Królestwie Polskiem", sporządzanych na podstawie raportów rządów gubernjalnych poszczególnych gubernij między rokiem 1840 a 1850, wynika, że w Królestwie Polskiem było czynnych pod koniec pierwszego okresu, obejmującego czas, jakeśmy zaznaczyli wyżej, od roku 1820 do 1850 dwadzieścia siedem cukrowni, poza któremi już kilka zostało zamkniętych, niektóre zaś chwilowo nie były czynne.

Jednem słowem przychodzimy do wniosku, iż zakładanie cukrowni w tym pierwszym w dziejach rozwoju cukrownictwa w Polsce okresie szło szybko i budzilo w naszych sferach ziemiańskich duże zainteresowanie. Jak jednak różnorodne były zapatrywania współczesnych na dalszy rozwój cukrownictwa w Polsce może świadczyć fakt, że już w roku 1836 były dążenia do zakładania cukrowni większych, mocniejszych, organizowanych jako przedsię-

biorstwa akcyjne, a równocześnie nawoływano do tworzenia małych cukrowni gospodarskich, niemal warsztatów domowych, gdyż zapatrywano się na cukrownictwo nasze jako na jedną z gałęzi gospodarstwa rolnego, która w każdym większym majątku winna być uprawiana.

Techniczna strona przemysłu cukrowniczego w okresie między rokiem 1820 a 1850, nietylko u nas w Polsce, ale i na zachodzie przedstawiała się dość skromnie.

Ówczesne wytwórnie cukru dzielono na „fabryki" i „warsztaty domowej fabrykacji cukru", jednakże różnica w urządzeniu technicznem tych zakładów była wprost minimalna, a różniły się między sobą te zakłady jedynie ilością wyrabianego cukru, względnie stopniem jego oczyszczenia. Pierwsze cukrownie nasze, urządzane na małą skalę, były to przeważnie zakłady z maneżem konnym i odparowaniem oraz gotowaniem na ogniu, czyli pracujące według tak zwanej metody ogniowej. Sok z buraków otrzymywano albo sposobem prasowym, albo też metodą maceracji, zimnej lub gorącej. Prasy w początkach były używane prawie wyłącznie śrubowe, pod koniec zaś omawianego okresu zaczęto zastępować je hydraulicznemi. Pozostałe zasadnicze urządzenie fabryk składało się z tarki, kotłów defekacyjnych, cedzidzeł i panwi do podgęszczania soku, a wszystkie te urządzenia pochodziły przeważnie z krajowych zakładów mechanicznych.

Trudno nam coś powiedzieć o wielkości produkcji tych dawnych cukrowni naszych, gdyż statystyki odpowiedniej z lat odległych nie posiadamy, na podstawie jednak raportów, sporządzanych corocznie przez rządy gubernjalne Królestwa Polskiego, możemy podać, że całkowita produkcja cukrowni Królestwa Kongresowego wynosiła pod koniec pierwszego okresu około 30.000 centnarów stufuntowych, czyli mniej więcej około 12.300 centnarów metrycznych.

Drugi okres dziejów cukrownictwa polskiego, to okres przejściowy między rokiem 1850 a 1870. W okresie tym, który zaznaczył się zastosowaniem pary zarówno do podgęszczania soków i gotowania cukru, jak też i do poruszania przyrządów, oraz wprowadzeniem wirówek do bielenia cukru, wreszcie, pod koniec okresu, zastosowaniem dyfuzji do otrzymywania soków z buraków, przemysł cukrowniczy w Galicji powoli zanikał. Podówczas, gdy w roku 1845 było tam czynnych 10 fabryk cukru, po roku 1850 w przeciągu całego okresu przejściowego pracowały na terenie Galicji zaledwie trzy cukrownie, w Tłumaczu, Łańcucie i w Pisarzowicach.

Rząd austrjacki nie sprzyjał kulturze buraka w Galicji i obawiał się, by ta kultura nie zaszkodziła uprawie zmonopolizowanego tytoniu. Do upadku wielu fabryk przyczyniło się również wprowadzenie w roku 1849 akcyzy od cukru w wysokości 1 złr. 40 centów od centnara surowego cukru buraczanego, a 2 złr. od centnara rafinady. Do czasu wprowadzenia akcyzy cukrownie galicyjskie opłacały tylko podatek zarobkowy. Jedną wreszcie z kardynalnych

przyczyn upadku cukrowni galicyjskich była iluzja, że małe cukrownie, bez kapitału, z elementarnem urządzeniem, bez fachowego kierownictwa mogą się utrzymać i konkurować z przedsiębiorstwami mocniejszemi i urządzonemi bardziej nowożytnie.

W W. Ks. Poznańskiem warunki dla rozwoju cukrownictwa również nie były zbyt pomyślne. Rząd niemiecki nie tylko nie interesował się cukrownictwem w Poznańskiem, ale był wprost nieprzychylnie dla nowego przemysłu Księstwa usposobiony. Odmienną jednak jest karta dziejów cukrownictwa w W. Ks. Poznańskiem od karty dziejów historji cukrownictwa galicyjskiego. Gdy w Galicji przemysł cukrowniczy wyraźnie zanika, w Ks. Poznańskiem przechodzi on tylko okres „przejściowy", zmienia swą fizjognomję, zmienia częściowo dotyczasowych właścicieli, aby z czasem zająć znów poczesne miejsce w wszechświatowej produkcji cukru. Właściwy jednak rozkwit cukrownictwa na ziemiach polskich, znajdujących się w b. zaborze pruskim, zaczyna się dopiero około roku 1880, a więc po okresie, o którym obecnie mówimy.

W Królestwie Kongresowem okres przejściowy, to okres upadku przedsiębiorstw małych, albo przemiany ich na przedsiębiorstwa większe, mocniejsze, okres gruntownych, kapitalnych remontów. Możnaby ten okres nazwać „parowym", gdyż nietylko wszelkie procesy fabrykacyjne, jak podgęszczanie soków, gotowanie syropów, uskuteczniane są przy pomocy pary, ale również spotykamy się tutaj z maszynami parowemi, bezwzględnie stawianemi w świeżo zakładanych cukrowniach, oraz wprowadzanemi do fabryk dawniejszych, przy dokonywaniu ich remontów. W okresie tym wreszcie już nie są dla nas wzorem jak dotąd cukrownie francuskie, a zaczynamy wchodzić w kontakt z niemieckiemi fabrykami maszyn, a coraz więcej Niemców napływa do nas na stanowiska kierownicze. Ci kierownicy Niemcy ciągną za sobą mechaników i majstrów, a nawet wprost robotników, wskutek czego następuje zniemczenie cukrownictwa w Polsce. O tem zniemczeniu świadczy słownictwo techniczne z owych czasów, które roi się od wyrazów niemieckich, bądź też na modłę niemiecką ukutych.

Dla dopełnienia charakterystyki omawianego okresu musimy dodać, iż pod koniec tego okresu zostaje wprowadzona metoda dyfuzyjna do otrzymywania soku z buraków, gdyż w roku 1869 cukrownia w Józefowie stawia u siebie pierwszą w Polsce baterję dyfuzyjną.

Jaka była produkcja cukrowni naszych w omawianym okresie nie wiemy, ze względu na brak odpowiedniej statystyki z owych czasów. Co do wydatku cukru z buraków, to posiadamy pewne wskazówki, iż z korca 280 funtowego buraków otrzymywano $\pm$ 15 do 20 funtów żółtego cukru, który sprzedawano po 6 rb. 40 kop. do 6 rb. 80 kop. za pud. Sążeń drzewa z dostawą do cukrowni, kosztował w okresie przejściowym około 15 rubli. Robotnik dorosły pobierał 30 kopiejek dziennie, dzienny zarobek zaś chłopca

lub kobiety wynosił 15 kopiejek. Akcyza w tym okresie była pobierana za czas, gdy fabryka była czynna i wynosiła ± 30 kopiejek od puda cukru.

Po roku 1870 zaczyna się w dziejach polskiego cukrownictwa okres trzeci — wielkoprzemysłowy. W okresie tym daje się zauważyć fakt dość znamienny, a mianowicie, że cukrownictwo mające warunki pomyślnego rozwoju niemal na całym obszarze dawnej Polski rozwija się bardzo poważnie w b. Królestwie Kongresowem, oraz w Wielkopolsce, w Galicji zaś chyli się do upadku.

Na początku tego okresu w b. Królestwie Kongresowem było czynnych 40 cukrowni, z których jednak 87 zostało zamkniętych, że zaś pobudowano w tym okresie 21 nowych fabryk cukru, przeto liczba czynnych cukrowni w czasach przedwojennych wynosiła 54. Pod względem urządzeń technicznych cukrownie Królestwa, zwłaszcza nowe, stały wysoko, stale przytem dążyły do udoskonalenia swoich warsztatów. Niemal wszystkie cukrownie Królestwa były przed wojną własnością towarzystw akcyjnych, dwie fabryki należały do towarzystw udziałowych, trzy zaś stanowiły własność prywatną.

Cukrownie Królestwa posiadały przed wojną przeciętnie 79,000 *ha* plantacyj buraczanych i produkowały również przeciętnie według ścisłych danych, obliczonych za przeciąg czasu trzechletni 2.341,226 centnarów metrycznych cukru.

Przeglądając statystykę przemysłu cukrowniczego z lat przedwojennych widzimy, że wytwórczość pojedyńczej fabryki cukru w Królestwie Polskiem stale się wzmagała i przedstawiała się w sposób następujący:

Rok	Liczba czynnych cukrowni	Wyprodukowano cukru z buraków tysięcy pudów	Średnia produkcja pojedyńczej cukrowni w pudach
1887/8	40	3,539	88,475
1891/2	41	4,016	97,951
1896/7	44	5,374	122,136
1901/2	51	10,464	205,176
1906/7	48	10,052	209,416
1911/12	49	12,051	245,938

Z tablicy powyższej widać, że wytwórczość cukrowni Królestwa Polskiego po 25 latach wzmogła się prawie trzykrotnie (powiększyła się 2,78 razy), w ciągu zaś lat piętnastu od roku 1826/7 do 1911/12, powiększyła się w dwójnasób. Liczby powyższe świadczą, iż cukrownictwo w Królestwie Polskiem rozwijało się stale i systematycznie.

Jakeśmy zaznaczyli wyżej, w okresie przejściowym kierownicze stanowiska w naszych cukrowniach zajmowali niemal wyłącznie Niemcy, dalecy

od myśli rozwoju przemysłu polskiego, a wyłącznie swoje własne dobro mający na celu. Otóż po roku 1870 zaczynają garnąć się do cukrownictwa siły polskie, wśród których pierwszymi pionierami byli wychowańcy byłej Szkoły Głównej, obok nich zaś stają do pracy bądź to wychowańcy wyższych uczelni zagranicznych, bądź też rosyjskich. Gdy w roku 1884 otwarto w Warszawie Oddział Towarzystwa Popierania Rosyjskiego Przemysłu i Handlu to wśród sekcyj tego oddziału odrazu powstaje Sekcja Cukrownicza, a w sekcji tej zbierają się polacy-cukrownicy, aby się wzajemnie pouczać i pracować nad teorytycznym rozwojem cukrownictwa polskiego. Cukrownicy rozrzuceni po całym kraju zjeżdżają się dwa razy do roku i w ciągu dwóch dni wysłuchują referatów fachowych, dyskutują nad temi referatami, oraz poruszają wspólnie i wyświetlają wszelkie kwestje aktualne. Sprawozdania z tych zjazdów umieszczano w „Dodatku Cukrowniczym", jaki od roku 1882 wychodził przy Przeglądzie Technicznym, a który to „Dodatek" przekształcił się z czasem w roku 1893 w specjalny, poważny organ cukrownictwa polskiego w „Gazetę Cukrowniczą".

Obok stałego dążenia do utrzymania technicznej strony przemysłu cukrowniczego na jak najwyższym poziomie, ujawnia się w tym trzecim okresie dziejów cukrownictwa na ziemiach polskich jeszcze inne dążenie, mające na celu dostarczenie cukrowniom naszym jak najlepszego materjału przerobowego. Powstają więc zarówno w Królestwie, jak i na Rusi liczne hodowle nasion buraków cukrowych, które to hodowle mają za zadanie wyprodukowanie nasion, odpowiadających naszym warunkom klimatycznym, a przytem dających buraki o wysokiej cukrowności i jakości.

Kwestja nasion buraczanych żywo interesowała szerokie koła cukrowników naszych, wynikiem czego było powstanie w roku 1891 przy Sekcji cukrowniczej specjalnej delegacji, mającej na celu badanie wartości porównawczej nasion krajowych i zagranicznych przy pomocy pól doświadczalnych, rozrzuconych po całym kraju. Organizacja ta, udoskonalana niemal z rokiem każdym, była jedyną w tym rodzaju i nie miała równej w całej Europie, nawet w dawniej i lepiej zespolonych stowarzyszeniach cukrowniczych.

Mówiąc o byłej Sekcji VI-ej Cukrowniczej Warsz. Oddz. Tow. Pop. Ros. Przem. i Handlu, nie możemy wreszcie zapomnieć, iż z inicjatywy tej Sekcji założone zostało w roku 1898 Centralne Laboratorjum Cukrownicze przy poparciu 31 cukrowni Królestwa. Urządzone w celu prowadzenia badań w dziedzinie chemji i technologji cukru, laboratorjum to istnieje do dzisiejszych czasów.

Od roku 1906 wszelkie instytucje kulturalne, zapoczątkowane przez Sekcję, przechodzą do Związku Zawodowego Cukrowni Królestwa Polskiego, gdzie z natury rzeczy koncentrują się wszystkie interesy przemysłu cukrowniczego.

Zaznaczyliśmy wyżej, że w Galicji cukrownictwo w trzecim okresie

chyliło się do upadku. Z pięciu cukrowni czynnych na początku tego okresu i przerabiających ± 210.000 centnarów metrycznych buraków, od roku 1881/2 pracowała już tylko jedna cukrownia w Sędziszowie, która w roku 1884/5 przerobiła ± 103.500 centnarów, a w dziewięćdziesiątych latach ubiegłego stulecia została zamknięta.

Po upadku Sędziszowa założono w Galicji cukrownię w Przeworsku w roku 1895, urządzoną według wszelkich wymagań techniki współczesnej i zakrojoną na wielką skalę, w roku zaś 1912, a więc na dwa lata przed wojną stanęła tam druga, również duża i zupełnie według nowożytnych metod urządzona cukrownia w Chodorowie. Obie te fabryki posiadały rafinerje i produkowały cukier w najlepszym gatunku, a produkcja ich w roku 1913 wyniosła około 250.000 centnarów metrycznych.

Na okres trzeci, wielkoprzemysłowy przypada zato właściwy rozwój cukrownictwa w byłym Zaborze pruskim. W ciągu dziesięciu lat, między rokiem 1875 a 1884 stanęło w Ks. Poznańskiem i na Pomorzu 21 cukrowni, między rokiem zaś 1888 a 1897 uruchomiono tam jeszcze sześć fabryk cukru, dochodząc w ten sposób przed wojną do 27 cukrowni.

Wszystkie te fabryki pod względem przerobu były znacznie większe od cukrowni niemieckich, na których jednak wzorowały swe urządzenia techniczne, co zresztą było zupełnie naturalne. Cukrownie te opierały się w znacznym stopniu na kapitale niemieckim i panował w nich zupełnie żywioł niemiecki. Przed wojną można było tylko cukrownię w Kruświcy uważać za polską, poczęści zaś za taką mogła uchodzić cukrownia w Gnieźnie, pozostałe fabryki zatrudniały wyłącznie urzędników niemców.

Cukrownie W. Ks. Poznańskiego i Pomorza produkowały przed wojną prawie wyłącznie cukier surowy, zbywany do rafineryj niemieckich lub zagranicznych. Produkcja tych fabryk w roku 1913/14 wyniosła 4.312.300 centnarów metrycznych.

Na zakończenie niniejszego szkicu pozwolimy sobie zrobić zestawienie liczb, dotyczących ostatnich czasów przedwojennych, aby uwidocznić jak się przedstawiała produkcja cukru w okresie wielkoprzemysłowym na ziemiach polskich, wchodzących w skład Rzeczypospolitej Polskiej.

Posiadaliśmy ogółem cukrowni:

w Królestwie Polskiem	54
„ Wielkopolsce	25
„ Małopolsce	2
na Kresach	5
„ Śląsku Cieszyńskim	1

czyli razem 87 fabryk, które przerabiały buraki z następujących obszarów plantacyjnych:

Królestwo Polskie	. . . .	79,000 ha
Wielkopolska	. . . .	79,900 „
Małopolska	. . . .	6,000 „
Kresy	. . . .	8,100 „

i wytwarzały następujące ilości cukru:

Królestwo Polskie	2,341,230	cent. metr.
Wielkopolska	2,883,260	„ „
Małopolska	134,940	„ „
Kresy	210,370	„ „
Razem . . .	5,569,800	cent. metr.

czyli w okrągłej liczbie 560,000 tonn cukru.

Ściślejsze dane z ostatnich lat przedwojennych i z czasu wojny podajemy w poniższej tablicy:

Rok	Liczba czynnych cukrowni	Obszar plantacyj w ha	Ilość przerobionych buraków w centn. metr.	Produkcja w wartości cukru białego w centn. metr.
1910/11	79	144.872	39.925.773	5.570.858
1911/12	79	169.606	32.332.180	4.610.107
1912/13	81	177.922	43.339.770	5.853.150
1913/14	86	175.251	44.668.458	5.714.007
Lata wojny				
1914/15	59	140.639	29.211.553	3.843.671
1915/16	43	64.626	14.492.614	1.872.895
1916/17	58	82.202	16.854.398	2.255.557
1917/18	58	79.705	15.449.107	2.092.513
1918/19	59	75.940	14.739.158	1.939.812
1919/20	61	73.803	8.579.712	842.242

II. Rozwój cukrownictwa w odrodzonej Polsce.

(Napisał Wiktor Osten-Sacken).

Jak całe życie gospodarcze, jak prawie wszystkie bez wyjątku gałęzie wytwórczości — tak i cukrownictwo przechodziło do nowo odrodzonej Polski jako dziedzictwo nad wyraz opłakane. 24 cukrownie zniszczone, cały szereg warsztatów unieruchomionych przez rekwizycje szlachetniejszych części maszyn i aparatów, niebywały upadek plantacyj buraczanych, zupełny brak opału, podkopany poważnie własny rynek zbytu przez kilkuletnią systema-

tyczną politykę odzwyczajania ludności od spożywania cukru, wreszcie rządowa gospodarka w postaci sekwestru w jednej, monopoli w drugiej połaci kraju; oto smutny obraz ówczesnego położenia tej tak cennej dla gospodarstwa krajowego gałęzi wytwórczości.

Jeżeli jednak poważnym był upadek cukrownictwa w Polsce, równie potężną była powojenna odbudowa tego przemysłu, która pod względem szybkości działania, precyzyjności i wyników wytężonej pracy budziła i budzi — zwłaszcza w zagranicznych pokrewnych kołach — uzasadnione uznanie.

Kilka zdarzeń w życiu państwowem polskiem, oraz w ekonomicznem życiu przemysłu cukrowniczego stało się tej odbudowy podstawą. Ukończenie wojny z Rosją bolszewicką, uchwalenie konstytucji, plebiscyt śląski, oraz osiągnięte temsamem pewne ustalenie i utrwalenie wewnętrznych stosunków kraju, z drugiej strony zniesienie państwowej gospodarki cukrowej, gospodarcze zlanie wszystkich odłamów i grup cukrownictwa przez unifikację ziem zachodnich z resztą Polski, wreszcie również i inflacyjna polityka finansowa państwa, która, choć ogólnie niewymownie szkodliwa, jednak w dziedzinie odbudowy była ułatwieniem, bo tanio kształtowała odnośne kredyty, to wszystko złożyło się w dużej mierze na odbudowy tej zapoczątkowanie.

To też od r. 1921 począwszy datuje się w cukrownictwie polskiem stały wzrost. Rolnictwo powiększa coraz intensywniej plantacje buraka cukrowego, odbudowują się wzgl. ulepszają poszczególne warsztaty, produkcja się wzmaga tak dalece, że już w r. 1921/22 wykazuje pewną nadwyżkę na eksport ponad niezwykle szczupłe zresztą spożycie krajowe, przez co cukier polski poraz pierwszy wychodzi na rynek światowy.

Stopniowy i w ciężkich ogólnych warunkach zdumiewająco szybki wzrost naszego cukrownictwa uwydatnia tabelka następująca:

Rok	Ilość cukrowni czynnych	Obszar plantacyj		Zbiór buraków		Produkcja cukru w wartości biał. kryształu		Spożyto w kraju	
		Ogólny *ha*	W stos. do okresu przedwoj. %	Ogólny *ton*	W stos. do okresu przedwoj. %	Ogółem *ton*	W stos. do okresu przedwoj. %	Ogółem *ton*	Na głowę mieszkańca *kg*
1913/14	87	172.993		4.079.160		566.613		300.000	10
1920/21	65	63.313	40.06	1.053.864	25.83	156.125	27.55	116.276	4.27
1921/22	68	81.880	47.33	1.042.726	25.56	160.141	28.28	130.059	4.78
1922/23	70	107.673	62.24	1.926.197	47.22	273.566	48.29	178.864	6.57
1923/24	74	140.482	81.20	2.552.159	62.56	344.776	60.85	182.978	6.72
1924/25	75	168.347	97.31	3.146.246	77.12	439.873	77.63	240.000	9.2
1925/26	72	174.398	100.81	3.677.084	90.10	520.000	91.78	267.000	9.7
1926/27	72	186.511	107.80						

W tabelce powyższej znamiennym jest objaw, że podczas kiedy obszar plantacyj przekroczył już stan swój przedwojenny, to zbiory buraków ani z niemi połączona produkcja cukru nie dosięgła jeszcze swej wysokości przedwojennej, co dowodzi, że jednostka plantowanego obszaru nie osiągnęła dotąd swej wydajności przedwojennej.

Równolegle z rozrostem produkcyjnym, oraz rozwojem zbytu w kraju postępował wzrost znaczenia cukrownictwa polskiego na rynku światowym przez stale wzmagający się kontyngent corocznego eksportu cukru z Polski. Jakie drogi obierał wywóz polskiego cukru i w jakich ilościach się na nie kierował, obrazuje poniższa tabelka, uchwycona za cztery ostatnie lata:

Kraj przeznaczenia	Kampanja 1922/23	Kampanja 1923/24	Kampanja 1924/25	Kampanja 1925/26
	Razem w wartości cukru białego			
Algier		717,5		
Anglja	33.535,3	68.563,9	95.663	138.999
Niemcy	2.314,—	238,5	25.562	4.208
Belgja			715	
Danja	1.740,—	1.005,—	1.421	402
Gdańsk	33.714,9	11.234,6	26.491	22.055
Estonja		400,—	293	1.586
Finlandja	4.400,—	4.000,—	2.400	2.055
Francja	4.034,4	28.830,—	350	4.371
Łotwa	1.740,—	5.908,—	5.529	4.906
Litwa			60	1.252
Holandja	2.630,—	19,475,—	28.798	52.512
Norwegja	1.195,—	903,3	520	140
Szwajcarja	6.905,—	6.000,—	30	
Szwecja		4·500,—		2.946
Turcja		9,5—		
Rosja			14.905	215
Rumunja	2.142,—	966,1		
Razem	93.350,6	152.752,4	202.737	235.647 [1])

W olbrzymiej większości zatem kierował się eksportowy cukier polski na rynek angielski. Fakt ten związany jest ściśle z każdorocznem zaciągnieniem przez cukrownictwo polskie kredytów w Anglji na sfinansowanie kampanji. Zmusiła do tego inflacja krajowego pieniądza, która z biegiem czasu

[1]) Cyfra nieostateczna.

uniemożliwiła zupełnie opędzenie kosztów kampanji cukrowniczej w Polsce kapitałami krajowymi, a wprowadzenie mocnej waluty w Polsce stanu tego nie zmieniło — ze względu na ogólny brak środków gotówkowych w kraju. Pożyczane w Anglji kapitały spłacane są wpływami z każdorazowego eksportu cukru.

Konieczność zaciągania zagranicznych pożyczek — i to w erze nad wyraz słabej konjunktury krajowej dla Polski zagranicą, wymagała pewnej zwartości wewnętrznej w polskiem cukrownictwie. Zwartość ta wyraziła się w wybitnie spoistej organizacji tego przemysłu.

Zniesienie państwowej gospodarki cukrem z jednej strony, a konieczność współpracy zarówno zawodowej, jak i handlowej pomiędzy istniejącemi w poszczególnych dzielnicach kraju Związkami Cukrowniczemi, spowodowały już w roku 1921 pewne zbliżenie i porozumiewawcze działanie cukrownictwa całej Polski, które z biegiem czasu przybrało formę ścisłej współpracy w *ad hoc* powołanych do życia organach: zawodowo-reprezentacyjnego (Rada Naczelna Polskiego Przemysłu Cukrowniczego), oraz finansowo-handlowego (Bank Cukrownictwa). W pierwszym zespolono całkowitą politykę zewnętrzną i wewnętrzną cukrownictwa, na drugi przelano całą gestję sprzedażno-finansową zrzeszonego przemysłu.

Stan ten trwa jak ogólnie wiadomo do dnia dzisiejszego; jednakże linja nad wyraz ścisłej i zgodnej współpracy prawie wszystkich warsztatów cukrowniczych polskich doznała od drugiej połowy 1924 r. począwszy pewnego załamania. Powodem tego zjawiska był niezwykle silny i ostry spadek ceny cukru na rynku światowym, na który jak widzieliśmy powyżej, wychodziła stale blisko połowa każdorazowej produkcji. Eksport stał się w przeciągu kilku miesięcy nietylko niezyskowną, ale poważnie stratną operacją. To też zarówno w r. 1923/24, jak i w większej mierze 1924/25 r. znalazło się kilka cukrowni, które wyłamały się z ogólnego obowiązku wywiezienia zagranicę pewnego odsetka swej produkcji, a ponieważ wobec trwających nadal niskich cen, stan taki groził ogólnym chaosem w stosunkach cukrowniczych w kraju — tedy w sprawę całą wkroczył rząd, regulując zagadnienie wywozu cukru ustawodawczo.

Odnośna ustawa z datą 22 lipca 1925 r. dzieli produkcję każdej cukrowni corocznie na kontyngent, przeznaczony na rynek wewnętrzny, dalej na kontyngent zapasowy, który stanowi rezerwę na ew. wzrost konsumcji krajowej, wreszcie na cukry, t. zw. pozakontyngentowe, które przewidziane są na wywóz za granicę kraju. Cukrownie mniejsze, których produkcja nie przekracza 40.000 *q*, oraz takie warsztaty, których odległość od portów w Gdańsku i Gdyni przewyższa 500 *km*, otrzymały w ustawie na przeciąg lat czterech pewne przywileje w postaci zwiększonego przydziału na rynek krajowy, z realizacji którego osiągają wyższą cenę niż z eksportu. Mówiąc o ustawodawstwie cukrowem, wspomnieć również wypada o projektowanej

jednolitej dla całego kraju ustawie o opodatkowaniu cukru, która uchyli rozbieżności, panujące dotąd w odnośnem dzielnicowem prawodawstwie, przejętem po zaborcach. W związku z wymienioną nową ustawą o opodatkowaniu cukru, przemysł cukrowniczy wysuwa jako jeden z podstawowych dezyderatów postulat przedłużenia kredytu akcyzowego dla przemysłu ponad normę dzisiejszą, do terminu, jaki w tej dziedzinie obowiązywał w normalnych latach przedwojennych.

Cukrownictwo polskie, które corocznie daje Skarbowi Państwa z akcyzy cukrowej ± 85 miljonów zł. wpływu z eksportu wysokocenne waluty obce w stosunku ± 3 miljonów funtów szterlingów, które zbawienny wywiera wpływ na kulturę rolną kraju, zatrudnianie całego szeregu najróżniejszych przemysłów pomocniczych, dalej na intensywny ruch środków komunikacyjnych, stanowi jeden z podstawowych warunków przyszłego dobrobytu kraju. Czas przejściowy obecny, czas ciężkiej konjunktury zewnętrznej winno móc przetrwać zapomocą wydatnej opieki państwowej.

Należy mieć nadzieję, że opieka ta na przyszłość będzie dostateczniejszą niż nią była dotąd — i że polski przemysł cukrowniczy po dzisiejszem ciężkiem przesileniu wzmocni się na nowo i nie zboczy ze swej drogi stałego rozrostu i rozwoju, będącej najlepszym dowodem jego naturalnej żywotności i zdolności życiowej.

Warszawa, listopad 1926 r.

JULJAN TOKARSKI.

PRZYCZYNEK DO ZNAJOMOŚCI POLSKICH FOSFORYTÓW.

Od czasu pojawienia się mych publikacyj na łamach „Przemysłu Chemicznego“ [1]) na temat natury i użyteczności technicznej fosforytów podolskich, a w szczególności niezwiskich, okazały się w literaturze dalsze prace i notatki, dorzucające wiele cennych szczegółów do znajomości złoży fosforowych w Polsce.

Podkreślę na tem miejscu najważniejsze z nich:

J. Morozewicz [2]) bada szczegółowo konkrecje fosforowe, występu-

[1]) J. Tokarski: O fosforytach polskiego Podola. Przemysł Chem. 7. 57 (1923) i: O fosforytach okolic Niezwisk nad Dniestrem, ibidem 7. 309 (1923); Üeber cenomane Phosphatlagerstätten im Dniestrgebiet des polnischen Podoliens, Tschermaks Min.-Petrogr. Mit. 38. 1925.

[2]) J. Morozewicz: Posiedzenia Naukowe P. I. G. Nr. 7. 1924, oraz La grodnolit, phosphat colloidal de calcium, Bull. d. l. Soc. Franc. d. Mineralogie 47. 1924.

jące w kredowych pokładach piasczysto-marglistych w okolicach Grodna. Na podstawie analiz chemicznych i mikroskopowych tych utworów dochodzi autor do wniosku, iż zasadniczym ich minerałem jest typ nowy, który wydziela pod osobną nazwą „grodnolitu“. Jest to minerał barwy woskowo-żółtej, jednorodny, izotropowy, o c. g. 2.974, wykazujący współczynnik załamania światła $n = 1.605$ (*Na*). Jego wzór chemiczny można było ustalić w następujący sposób:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2CaCO_3 \,.\, Ca(OH)_2 + 1/4\,H_4Al_2Si_2O_9.$$

Budową chemiczną zbliża się grodnolit do ogniw szeregu dalitu i podolitu, znanych oddawna. Morozewicz widzi jednakże zasadniczą różnicę między nim a wymienionemi grupami w tem, iż polski minerał jest substancją izotropową. Dlatego wydziela go jako osobny gatunek z szeregu związków fosforowych.

W r. 1924 podaje J. Samsonowicz[1]) krótką notatkę „O złożu fosforytów w Rachowie nad Wisłą“. W profilu antykliny rachowskiej znajduje ten autor warstwę sypkich piasków glaukonitowych, należących do piętra „vraconien“, wykazującą miąższość do 2.5 *m*. W tych piaskach występują w wielkiej liczbie konkrekcje kształtu nieprawidłowego i różnej wielkości (do 15 *cm*), składające się z ziarn piasku, scementowanych lepiszczem barwy żółtawej lub szarej. Lepiszcze to okazało się substancją fosforową, która, jak wykazała analiza Dra Jacka, zawiera przeszło 18% P_2O_5 (18.25—18.87% P_2O_5). Po stwierdzeniu faktu, iż konkrecje fosforowe owych piasków tworzą stałą i ciągłą warstwę na przestrzeni kilku *km*, okazującą miąższość od 35—55 *cm*, autor jest zdania, iż pokłady rachowskie mogą wchodzić w rachubę jako złoża nadające się do eksploatacji na większą skalę. Położenie ich tuż nad Wisłą, w centrum Państwa, przemawiałoby również za tą tezą.

W r. 1926 publikuje wyniki swych badań nad fosforytami okolic Kazimierza nad Wisłą A. Morawiecki[2]). W górnym senonie tych okolic, występującym na północ od Kazimierza po obu stronach Wisły, w najwyższej warstwie piasków glaukonitowych, w dolnej jej części, występują skupienia konkrecyj fosforytowych. Miąższość tej warstwy, zawierającej konkrecje, waha się w granicy 50—80 *cm*. Autor jest zdania, iż warstwa fosforonośna ciągnie się nieprzerwanie na przestrzeni 2.5 *km* wzdłuż brzegów Wisły, zaś około 0.5 *km* w kierunku poprzecznym do jej biegu. Ilości konkrecyj fosforytowych na razie nie zdołał określić. Zdaje się autorowi, że jest znaczna. Fosforyt z Kazimierza jest substancją wtórną, tworzącą pseudomorfozy po szczątkach organicznych, przeważnie, choć niewyłącznie, gąbek. Barwa jego jest zmienna i waha się między jasno-szarą a ciemno-brunatną, prawie czarną. Twardość 4—4.5. Rysa jasno-

---

[1]) J. Samsonowicz: O złożu fosforytów w Rachowie nad Wisłą, Przegląd górniczo-hutniczy Nr. 12, T. XVI, 1924, oraz Sprawozdanie P. I. G. T. III, z. 1—2 str. 45, 1925.

[2]) Morawiecki: Fosforyty okolic Kazimierza nad Wisłą, Archiwum pracowni mineralogicznej Towarzystwa naukowego warszawskiego, T. I. 1925, str. 141.

żółta z odcieniem brunatnym. Kształt i wielkości rozmaite, zależne od jakości przeobrażonego organizmu. Zawiera domieszki substancyj organicznych. Doraźna analiza konkrecyj pozwoliła na określenie budowy chemicznej tego fosforanu wzorem następującym: $Ca_3(PO_4)_2 = 56,89\%$, $CaCO_3 = 16,81\%$, $CaSO_4 = 4,54\%$. Zawartość $Ca_3(PO_4)_2$ waha się w konkrecjach z Nasiłowa od 48,32% do 56,89%. W spoiwie zlepiającem konkrecje wynosi średnio 4,4%.

Inna grupa prac obejmuje wyniki badań użyteczności polskich fosforytów. Na pierwszem miejscu należy tu wymienić prace prof. Vorbrodta i jego uczniów, wykonane ostatnio w Zakładzie Chemji Rolniczej U. J. w Krakowie [1]).

Prof. Vorbrodt w artykule p. t. „Czem możnaby zastąpić brak dobrej tomasówki", zwraca przedewszystkiem uwagę na fakt, iż nasze rolnictwo pożąda tomasówki. Świadczą o tem zestawienia cyfrowe przywozu tego artykułu do Polski w ostatnich czasach. Z drugiej zaś strony należy liczyć się z tem, iż ilość dobrych żużli Tomasa będzie się zmniejszać, dlatego, iż sposób bessemerowski przeróbki rud żelaznych będzie stopniowo wypierany przez inny, bardziej ekonomiczny (np. martenowski), który atoli nie jest w stanie dostarczać dobrego materjału nawozowego. Wzrosły również koszta przeróbki fosforytów na superfosfat, głównie z powodu podrożenia kwasu siarkowego. Fakta przytoczone powyżej zmusiły koła fachowe do zastanowienia się nad użytecznością nawozową mączki fosforowej użytej wprost, po odpowiedniem zmieleniu. Odpowiednie badania przeprowadzono już w Rosji, Francji, Anglji i Niemczech. W Polsce podjął się rozwiązania tego problemu Instytut Chemji Rolniczej w Krakowie, stosując do odpowiednich doświadczeń na razie fosforyty podolskie z Niezwisk. Wyniki doświadczeń wstępnych, wykonanych przez tę Instytucję, wypadły dla surowców krajowych korzystnie. Dokładnie zmielony materjał niezwiski, użyty wprost na odpowiednią glebę, po skombinowaniu z danym nawozem fizjologicznie kwaśnym, okazał wpływ na rozwój i plon roślin prawie identyczny z odpowiedniemi dawkami tomasyny względnie superfosfatu.

Wyniki ostatniej pracy (oddanej obecnie do druku), wykonanej przez K. Strzemieńskiego [2]) w pracowni prof. Vorbrodta, rzucają jasny snop światła na wartość techniczną naszych fosforytów. Autor streszcza je następująco:

1. Mączka z gąbek fosforowych niezwiskich okazała się dostępnem dla owsa źródłem fosforu w warunkach doświadczenia (w obecności $(NH_4)_2SO_4$);

---

[1]) W. Vorbrodt: Czem możnaby zastąpić brak dobrej tomasówki? Gazeta rolnicza Nr. 22 i 23 z 1926 r., oraz „Fosforyty podolskie jako nawóz", Przemysł chem. 9. 224 (1925).

[2]) Kazimierz Strzemieński: Badania nad wartością nawozową fosforytów niezwiskich, Kosmos 1926 (w druku).

2. Zwyżka plonu osiągnięta przez nawożenie mączką z gąbek dochodziła do 4/5 zwyżki uzyskanej na fosforanie dwuwapniowym;

3. Mączka ze skały fosforytowej (t. j. gąbek wraz z marglowem spoiwem) wykazała znikome tylko działanie;

4. Rozcieranie mączki fosforytowej z wodą podnosi jej wartość nawozową, co zwłaszcza wyraźnie wystąpiło w zastosowaniu do skały fosforytowej.

Autor badał również rozpuszczalność materjału niezwiskiego w 2%-wym kwasie cytrynowym. Wyniki jego doświadczeń w tym kierunku są następujące:

1. Gąbki fosforytowe zawierają tylko fosforany rozpuszczalne w 2%-wym kwasie cytrynowym;

2. Rozpuszczalność mączki z gąbek w 2%-wym kwasie cytrynowym (po półgodzinnem kłóceniu) dorównuje rozpuszczalności innych, znanych, dobrze jako nawóz działających fosforytów, a po roztarciu z wodą dorównuje rozpuszczalności fosforytu z Gafsy.

Wobec tych wyników autor jest zdania, iż zarówno doświadczenia wegetacyjne z owsem, jak i rozpuszczalność mączki z gąbek fosforytowych w 2%-ym kwasie cytrynowym, pozwalają na przypuszczenie, że mączki tej można w odpowiednich warunkach użyć ze skutkiem jako nawozu fosforowego.

Prof. Vorbrodt zapowiada dalsze doświadczenia w tym kierunku, zorganizowane na większą skalę.

J. Pfanhauser[1]) wykazuje wreszcie w r. b., iż z fosforytów kieleckich można fabrykować wysokoprocentowy nawóz sztuczny o zawartości od 25 do 34% kwasu fosforowego przyswajalnego, oraz, że ta fabrykacja jest nieskomplikowana, a wydajność leży w granicach 420—450 części „precipitatu“ o zawartości 34% P_2O_5 na 1000 części użytego do fabrykacji fosforytu.

W sprawie zbadania wartości nawozowej fosforytów użytych bezpośrednio zorganizowała Ska Akc. braci Towarnickich we Lwowie szereg doświadczeń polowych. W tym celu rozesłała mielone fosforyty w r. b. i ubiegłym następującym Zarządom Dóbr[2]); Hr. Badeniego w Radziechowie, Ordynacji Dóbr przeworskich Ks. Lubomirskich, Zarządowi dóbr w Komarowicach koło Nowego Miasta, w Gdyczynie oraz Łuce nad Dniestrem. Instytucje te nienadesłały do tej pory ostatecznych wyników swych obserwacyj nad oddziaływaniem mączki fosforytowej na jakość plonów. Według informacyj wstępnych wszystkie jednakże te doświadczenia zapowiadały się korzystnie. Można było o tem sądzić z wyglądu zasiewów, w różnych fazach rozwojowych roślin użytych do doświadczeń. Fakt ten stwierdziłem osobiście

---

[1]) Inż. Jerzy Pfanhauser: Przyczynek do fabrykacji wysokoprocentowych nawozów sztucznych z fosforytów polskich. Przemysł Chem. **10** 133. (1926).

[2]) Wiadomość o tem otrzymałem z Dyrekcji Spółki.

b. r. w maju na owsie w Łuce, który wyraźnie wyglądem swoim wybijał się ponad inne, nienawożone[1]).

Podobne do krakowskich doświadczeń podjęto w r. b. również w stacji doświadczalnej Politechniki lwowskiej w Dublanach, pozostającej pod kierownictwem prof. Żółcińskiego. I te doświadczenia zapowiadały się dodatnio. Owies nawożony fosforytami podolskimi, przy użyciu podstawowych nawozów kwaśnych, wykazywał do okresu dojrzewania wygląd identyczny z materjałem doświadczalnym, nawożonym „precipitatem". Plony danego poletka jednakże przepadły wskutek pojawienia się rdzy.

Oto najważniejszy wynik dotychczasowych wysiłków w sprawie wyświetlenia zasobów, natury i wartości swojskich fosforytów.

W roku bieżącym miałem możność zwiedzenia w towarzystwie p. Dra M. Kamieńskiego złoży fosforytowych w Grodnie, Rachowie i Kazimierzu nad Wisłą. Zebrałem zarówno w terenie, jakoteż wśród analiz chemiczno-mikroskopowych materjału z powyższych okolic garść szczegółów,

---

[1]) Zarząd Dóbr Łuka (właściciele Pp. Franciszek i Antoni Jägermanie) przysłał już po napisaniu tego artykułu następujące wyniki przeprowadzonych doświadczeń nawozowych polowych w r. 1926 (atest L. 160 i 162 ex 1926).

I. Doświadczenia nawozowe z wyką:

Gleba lessowa, przedplon owies, wielkość poletek 50 arów; wyniki w cent.

	A bez nawozu	*B* 3 cent. fosforytu z Niezwisk
ziarna	4,12	6,75
plewy	2,33	2,20
słomy	9,54	13,82

II. Doświadczenia z owsem:

Gleba lessowa, wielkość poletek 50 arów, przedplon żyto, wyniki w cent.

	A bez nawozu	*B* 3 cent. miel. fosforytów z Niezwisk
ziarna	5,95	8,10
plewy	1,77	2,75
słomy	12,02	13,05

III. Doświadczenia z jęczmieniem:

Gleba lessowa, wielkość poletek 50 arów, przedplon ziemniaki, wyniki w cent.

	A bez nawozu	*B* fosforyty z Niezwisk j. w.	*C* 150 *kg* soli potasowej kałuskiej
ziarna	8,41	8,61	9,39
plewy	1,97	1,93	2,46
słomy	14,19	16,00	13,03

Powyższe wyniki przemawiają wyraźnie za użytecznością fosforytów niezwiskich, stosowanych bezpośrednio. Najmniej reaguje na nie jęczmień. Fosforyt użyty do nawożenia był mielony w młynach kulowych — zatem z grubsza; 1 cent. surowca (skały) zawierał około 8—9 *kg* P_2O_5.

które w niektórych kierunkach uzupełniają nasze dotychczasowe wiadomości o fosforytach. Szczegóły są następujące:

A. G r o d n o.

Pokłady w Grodnie nie mogą być brane w rachubę jako materjał nawozowy ze względu na niewielką jego ilość. Warstwa fosforonośna tworzy tu na zniszczonej powierzchni kredy senońskiej pokład dochodzący średnio do 10 *cm* miąższości. Pokład ten składa się z luźnych konkrecyj zmieszanych z rumoszem kredowym i piaskiem. Poszczególne konkrecje są najrozmaitszej wielkości i kształtu. Wielkość ich waha się od drobnych ziaren do okazów kilkunastu *cm* średnicy. Na powierzchni okazują barwę czarną lub ciemnobrunatną, na przełomie świeżym ciemno-brunatną. Każdy przekrój konkrecyj



Ryc. 1. Otoczony fosforyt z Grodna ($^1/_3$ naturalnej wielkości).



Ryc. 2. Zlepieniec z Grodna ($^1/_3$ naturalnej wielkości).

zdradza obecność żyłek limonitowych, przebiegających nieprawidłowo w różnych kierunkach. Powierzchnie tych fosforytów są lśniące i wyraźnie ogładzone. Przypominają żywo powierzchnię znanych cenomańskich buł fosforytowych z Podola rosyjskiego. Stopień ich wygładzenia bywa różny, zależnie od wielkości poszczególnych okazów. Mniejsze tworzą formy owalne lub kuliste, większe zdradzają jeszcze pierwotne kontury, posiadają jednakże wygładzone już wszystkie, dawniej niewątpliwie ostre krawędzi (ryc. 1). Niektóre z konkrecyj tworzą typowe zlepieńce, złożone z czarnych lub ciemno-brunatnych, drobnych i otoczonych okruchów o powierzchni lśniącej. Okruchy te są zlepione masą fosforytową (ryc. 2).

Wśród okazów typowych fosforytów znalazły się i formy otoczone dokładnie, na wzór typowych otoczaków (ryc. 3). Otoczaki te są twardsze i na przełomie bardziej krystaliczne od innych.

Preparaty mikroskopowe, sporządzone z tych fosforytów, pozwalają

głębiej wniknąć w ich naturę. W szlifach uderza przedewszystkiem obecność licznych ziaren kwarcu granitowego (tabl. ryc. 1). Ziarna te są przeważnie ostrokrawędziste; rzadziej zjawiają się w typowych fosforytach formy zaokrąglone. Największe ziarna dochodzą w średnicy do wielkości 1.7 *mm*, a najczęstsze osiągają zaledwie dziesiątą część tej wielkości. Z wrostków zawierają sagenit, turmalin, cyrkon, libelki z płynem i t. p. Wiele z tych ziaren okazuje wtórne prążkowania, równoległe do ścian trapezoedrycznych, podobne do tych, jakie stwierdziłem poraz pierwszy w kwarcach granitów tatrzańskich[1]). Faliste znikanie światła, oraz formy wydłużone w jednym kierunku niektórych ziaren, świadczyłyby o obecności kwarców gnejsowych. Obecne są w szlifach z Grodna również skupienia sferolityczne tego minerału, podobne do kwarców skał osadowych.

Pośród ziaren skaleni zauważono tutaj tylko mikroklin o pięknie siatkowanej strukturze, występujący jednakże jedynie sporadycznie. Szlify zdradzały również obecność licznych ziarn glaukonitu o zachowanych pierwotnych formach, ostro odcinających się od otoczenia. Ziarna pirytu, smugi rdzawe limonitu, oraz nieforemna, ziemista substancja ilasta, obecna w niewielkiej ilości, dopełniają obrazu preparatów z fosforytów z Grodna.



Ryc. 3. Otoczak z Grodna ($^1/_2$ naturalnej wielkości).

Substancja właściwa fosforowa występuje tu w postaci obficie rozwiniętego spoiwa, zlepiającego wyżej opisane minerały. W świetle zwykłem okazuje barwę żółto-brunatną. Jest dość jednorodną. „Brud" środowiska osadowego, w którem się tworzyła, dostał się do niej w niewielkiej ilości. Substancja ta reaguje wyraźnie na światło spolaryzowane, jest zatem w całości krystaliczną. Jej dwójłomność jest atoli niską tak, iż przy grubości szlifów około 30 mikronów zjawiają się jedynie barwy szare pierwszego rzędu. Poszczególne elementy krystaliczne tej substancji są tak drobne, iż niepodobna bliżej określić jej stałych optycznych[2]). W szlifie jednego z oto-

[1]) Prążkowania te stoją w związku ze zmianami dynamicznemi skał, z których kwarce pochodzą. Dotychczas znalazłem je w granitach tatrzańskich, w niektórych piaskowcach karpackich (jamneński i warstwy inoceramowe), w podolskim old-redzie, oraz w niektórych egzotykach karpackich. Nie znalazłem ich w kwarcach skał krystalicznych wołyńskich z okolic Klesowa, skąd przestudjowałem kilkadziesiąt szlifów serji monzonitowej.

[2]) J. Morozewicz znalazł, iż substancja ta jest „typowo koloidalna", bezpostaciowa (l. c. str. 3).

czaków elementy krystaliczne są większe i występują w postaci obwódki dokoła ziaren kwarcu, wyraźnie reagującej na światło spolaryzowane (ryc. 6).

Dr. Marjan Westwalewicz zadał sobie trud ponownego zanalizowania konkrecyj grodzieńskich[1]). W rozbiorze chemicznym położył nacisk na dokładne oznaczenie składników rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w kwasach. Substancja fosforowa okazała wybitną rozpuszczalność już w bardzo słabym kwasie azotowym, w którym prawie żaden z innych składników nie mógł się roztworzyć. Można zatem było skorzystać z tej jej własności przy oddzieleniu od reszty składników konkrecyj bez uciekania się do ciężkich cieczy.

Odpowiednio przygotowaną próbkę potraktowano zatem rozcieńczonym kwasem azotowym (4%-wym) na zimno, aż do rozpuszczenia się zupełnego substancji fosforowej. Analiza części rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych dała następujące wyniki:

I. Część nierozp. w HNO_3		II. Część rozp. w HNO_3	
SiO_2	40,42%	P_2O_5	18,64%
$Al_2O_3+Fe_2O_3$	2,75	CaO	28,91
CaO	ślad	Fe_2O_3	0,19
BaO	0,14	Al_2O_3	0,63
MgO	0.29	MgO	0,49
Suma	43,60%	Suma	48,86%

III. Reszta:	
CO_2	3,35%
SO_3	1,15
F	0,79
$+H_2O$	1,05
$-H_2O$	0,30
Suma	6,64%

Na podstawie powyższych stosunków możnaby określić substancję fosforową, zawartą w całości w części rozpuszczalnej, wzorem następującym:

$$2\,Ca_3(PO)_2 \,.\, CaCO_3 \,.\, Ca(F,OH,SO_4)$$

Stosunek fosforanu do węglanu jest tu taki sam, jak w niezwiskich fosforytach. Związki o takich wiązaniach są znane w mineralogji z szeregu dalitu i podolitu.

Zarówno analiza chemiczna, jakoteż mikroskopowa fosforytów z Grodna przemawia zatem, iż z pokładami kredowemi, występującemi w tej okolicy nie mają te utwory nic wspólnego. Należą one do produktów młodszych, silnie piasczystych, które uległy już po diagenezie mechanicznej obróbce

[1]) Kontrolne oznaczenia zostały przeprowadzone częściowo przez autora, częściowo przez Dra Smulikowskiego.

(otoczeniu) oraz wtórnemu zlepieniu przez masę fosforytową. Są one dziś na łożysku drugorzędnem, a budową swoją przypominają żywo dzisiejsze fosforyty z dna morskiego koło Agulhas [1]).

B. Rachów.

Fosforyty rachowskie tworzą również konkrecje. Ich wygląd zewnętrzny jest atoli zasadniczo odmienny od grodzieńskich. Formy posiadają nieprawidłowe, kanciaste i różnej wielkości (ryc. 4). Ich teksturę możnaby określić (dla większości konkrecyj) jako gąbczastą. Barwy są blado-żółto-brunatnej, a powierzchnię okazują nienaruszoną. Znajdują się dziś niewątpliwie „in situ". Ich obrazy mikroskopowe są jednakże prawie identyczne z poprzednio opisanemi (tabl. ryc. 3).

I tu kwarzec jest istotnym składnikiem konkrecyj, a substancja fosforowa ogranicza się do roli spoiwa, słabiej rozwiniętego w porównaniu z preparatami z Grodna. Kwarzec okazuje tu cechy identyczne z wyżej opisanym. Jego wielkość jest jedynie, przeciętnie biorąc, większa. Największe ziarna okazywały przeszło 1 *mm* średnicy, najmniejsze 0.03 *mm*, a większość ziaren wahała się dokoła 0.26 *mm* w średnicy. W związku z większą średnicą ziarna występywały zazwyczaj formy zaokrąglone. Glaukonitu jest tu mało podobnie jak i skaleni. Substancja fosforowa barwy żółto-brunatnej wykazuje dość pospolicie rdzawe plamy limonitowe, oraz wrostki szarej, ziemistej masy ilastej. Substancja ta jest wyraźniej krystaliczna od grodzieńskiej (tabl. ryc. 4). Załamanie światła okazuje podobnie jak tamta, silniejsze od kwarcu, dwójłomność słabszą. Rozmieszczenie jej między ziarnami kwarcu nie jest jednolite. W licznych punktach preparatów mikroskopowych dały się zauważyć próżnie otoczone obwódką, złożone z większych ziaren krystalicznych. Owe ziarna większe są wydłużone w jednym kierunku i ułożone osią wydłużenia prostopadle do brzegu próżni.



Ryc. 4. Konkrecja z Rachowa ($^1/_2$ naturalnej wielkości).

Analiza chemiczna jednej konkrecji rachowskiej, wykonana przez tego samego autora, dała następujące rezultaty:

---

[1]) Collet: Les dépôts marins, Paris 1908, str. 201.

I. Część nierozp. w HNO_3		II. Część rozp. w HNO_3 (4% wym.)	
SiO_2	60,22%	P_2O_5	11,07%
$Al_2O_3+Fe_2O_3$	3,84	CaO	19,05
CaO	0,09	Fe_2O_3	0,07
MgO	0,61	Al_2O_3	0,52
BaO	ślad	MgO	0,11
Suma	64,76%	Suma	30,82%

III. Reszta:	
CO_2	2,60%
SO_3	0,57
F	0,68
$+H_2O$	0,48
$-H_2O$	0,29
Suma	4,62%

Suma części nierozpuszczalnych waha się w różnych konkrecjach w granicach od 42—63%, a ich przeciętna zawartość P_2O_5 wynosi 18·58%.

Na podstawie powyższych wyników analizy części rozpuszczalnych można w przybliżeniu zobrazować substancję fosforową, zawartą w konkrekcjach rachowskich, wzorem następującym:

$$4\,Ca_3(PO_4)_2\,.\,3\,CaCO_3\,.\,2\,Ca(F,OH,SO_4).$$

Byłaby zatem ta substancja w zasadzie podobna do grodzieńskiej. Główna różnica polega tutaj na mniejszej zawartości trójwapniowego fosforanu w Rachowie. Jeśli się zważy, iż fosforyty z tej okolicy są starsze od grodzieńskich, możnaby przyjąć, że proces diagenezy wpłynął na powstanie tych różnic.

Do powyższych wzorów atoli nie można przywiązywać wielkiej wagi. Najprawdopodobniej są fosforyty nasze, podobnie jak glaukonity, związkami adsorbcyjnemi[1]). Powstają w podobnych środowiskach i warunkach oraz w paragenezie z nimi. Stan równowagi „adsorbcyjnej“ między związkami wchodzącymi w ich skład może być różny, wynika stąd ich zmienna budowa.

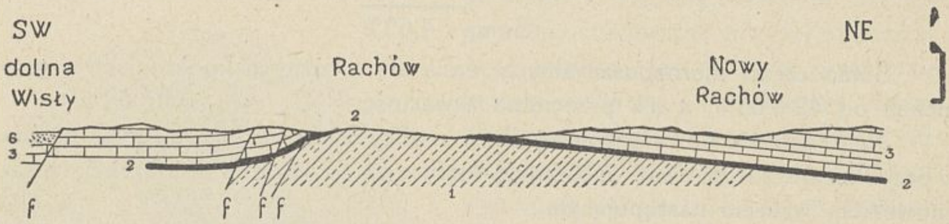
Jak wyżej wspomniano, J. Samsonowicz jest zdania, iż fosforyty rachowskie mogłyby stać się podstawą eksplotacji na większą skalę. W tej kwestji nasuwają mi się następujące uwagi:

1. Fosforyty rachowskie należą do niskoprocentowych. Przeciętna zawartość kwasu fosforowego w konkrecjach badanych przezemnie wynosi około 18% ciężaru. Surowiec około 26% możnaby z nich uzyskać drogą szlamowania. Ze względu na niewielką średnicę ziaren materjału jałowego (piasku), wynoszącą około 0,26 *mm*, oraz dużej jego ilości, aparaty szlamujące musiałyby być precyzyjne;

[1]) Porównaj: K. Smulikowski, O Glaukonicie, Kosmos, Lwów 1924, str. 541.

2. Pod względem składu chemicznego przedstawia substancja fosforowa konkrecyj rachowskich, jakościowo biorąc, materjał korzystniejszy od niezwiskiego, zwłaszcza przy użyciu go na wyrób superfosfatu. Decyduje o tem brak w niej domieszek wolnego węglanu wapniowego (kalcytu). Z tego samego tytułu będą fosforyty rachowskie prawdopodobnie górowały nad materjałem niezwiskim przy zastosowaniu bezpośredniem;

3. Eksploatacja górnicza w Rachowie będzie musiała liczyć się z pewnemi trudnościami. Jak to wykazał ściśle Samsonowicz, warstwa fosforonośna występuje tu głównie w północno-wschodniem skrzydle antykliny, gdzie zapada łagodnie pod warstwy młodsze. Oś tej antykliny zanurza się stopniowo w kierunku południowego-wschodu (w kierunku Lwowa). Tuż pod szczytem tej antykliny, równolegle do brzegów potoku Rachówki, odsłania się warstwa fosforonośna pod glebą. Eksploatację należałoby podzielić na dwie fazy.



Profil poprzeczny przez antyklinę rachowską (według Samsonowicza): 1. kimeryd, 2. alb, vracon i cenoman (wraz z warstwą fosforonośną), 3. turon, 4. torton i sarmat, 6. czwartorzęd, f f uskoki.

W pierwszej możnaby rozpocząć od odbudowy górniczej sposobem odkrywkowym i prowadzić ją wzdłuż północnego pasa antykliny, w szerokości najwyżej 100—150 *m*, licząc w kierunku prostopadłym do osi antykliny. W tym celu należałoby wykupić grunta orne na przestrzeni wąskiego pasa, o łącznej powierzchni około 1/2 km^2 [1]) Przyjąwszy średnią miąższość warstwy fosforonośnej równą 0,50 *m*, długość odkrywek powierzchniowych „vraconu" około 5 *km*, jego szerokość, w której dałby się eksploatować systemem odkrywkowym, równą 100 *m*, ilość konkrecyj w warstwie 50%, ich ciężar gatunkowy około 2.7, możnaby wydobyć w okolicy najbliższej Rachowa bez większych trudnożci około 300,000 ton surowca 18%-wego, względnie 180 tysięcy ton 26%-wego.

Poza pasem powierzchniowego występowania fosforytów należałoby pójść systemem górniczym, jak wiadomo droższym. Warstwa fosforowa, jak to wykazały wiercenia w Nowej Wsi, obniża się na północ od Rachowa w kierunku północno-wschodnim (zob. profil). Fakt ten utrudni niewątpliwie wydobywanie materjału, oraz powiększy jego koszta. Dla odkrycia tego terenu w tej

[2]) Według informacyj zasięgniętych w sierpniu b. r. na miejscu, cena jednego morga wynosiła około 1080 zł.

części wskazane byłyby dalsze wiercenia w celu stwierdzenia zasięgu warstwy fosforonośnej, oraz obliczenia zasobów surowca;

4. Wisła tworzyłaby w razie eksploatacji terenów rachowskich tanią arterję przewozową dla surowca. O ileby jednakże zamierzano posyłać go w głąb kraju musiałby być przeładowywany dwukrotnie.

Porównanie terenów fosforytowych rachowskich z niezwiskiemi przemawia za uruchomieniem przedewszystkiem tych ostatnich, jeśli idzie o eksploatację na większą skalę. Oto argumenty:

1. Konkrecje fosforytowe niezwiskie są bogatsze w kwas fosforowy. Jak to dotychczasowe liczne analizy wykazały, zawierają tamtejsze gąbki przeciętnie 26% P_2O_5, zaś konkrecje rachowskie tylko 18%. Obrazy mikroskopowe fosforytów niezwiskich wyjaśniają dokładnie ten stan rzeczy. Substancja fosforowa wypełnia prawie całą treść każdej gąbki niezwiskiej (tabl. ryc. 2), w rachowskich konkrecjach piasek jest głównym składnikiem.

2. Gąbki niezwiskie dają się dobrze oddzielać od jałowego spoiwa skalnego. Odnośne próby były wykonane przez firmę Humboldt w Kolonji na materjale dwuwagonowym. Firma ta ręczy za otrzymanie produktu, zawierającego 25% P_2O_5. Plany urządzeń maszynowych, zastosowanych do terenu niezwiskiego są już gotowe. Fosforyty rachowskie wymagałyby urządzeń separujących precyzyjniejszych ze względu na drobne ziarno piasku zawartego w konkrecjach w dużej ilości.

3. Zasoby surowca w Niezwiskach, nadającego się do eksploatacji są większe od rachowskich, a jego odbudowa górnicza nie przedstawia żadnych trudności technicznych. Warstwa fosforonośna leży w tym obszarze poziomo, jest prawie jednolita i odsłania się w każdym jarze. Obliczenie zasobów surowca nie przedstawia żadnych trudności i może być każdej chwili skontrolowane. Jak to w pierwszej pracy wykazałem, powierzchnia pokryta cenomanem fosforonośnym, który odsłania się tu w każdej odkrywce, wynosi około 15 km^2. Najmniej przeto, ale napewno liczą zasoby niezwiskie około 10 miljonów ton surowca 26%-wego.

Miałem sposobność ponownego szczegółowego potwierdzenia tej ilości zasobów w r. b. Przy tej sposobności zauważyłem, iż warstwa fosforonośna okazuje największą miąższość na linji równoległej do ogólnego biegu Dniestru, bliżej jego meandru w Łuce i ciągnie się prawdopodobnie pod warstwami młodszemi z Niezwisk na Rakowiec i dalej aż do obszarów Horodenki, gdzie odsłania się znów w jarze Czernowy w całej pełni. W kierunku prostopadłym do tej linji miąższość tej warstwy poza Niezwiskami maleje, przyczem rozbija się ona na gniazda, które dla eksploatacji nie mają większego znaczenia. Odbudowę górniczą można zacząć w Niezwiskach w każdym miejscu w jarach. Poziom wody leży poniżej cenomanu fosforonośnego.

Dotychczasowa praktyka wykazała, iż eksploatacja jednego wagonu (10 ton) surowca 26%-wego, po wliczeniu kosztów związanych z amortyzacją

wydatków na inwestycje, ruch i t. p., przy rocznej produkcji 3000 wag. wynosiłaby około 200 zł. Przy większej produkcji owe koszta obniżyłyby się o 10%. Koszta te wynoszą zatem zaledwie jedną trzecią część ceny surowca zagranicznego o tej samej sile nawozowej.

Jeżeli do tego dodamy możność użycia fosforytów niezwiskich bez jakiejkolwiek przeróbki chemicznej, ich rozpuszczalność całkowitą w 2%-wym kwasie cytrynowym, zatem siłę nawozową podobną do kosztownej dziś już bardzo tomasyny, stanie się jasnem, iż rozporządzamy w tym obszarze olbrzymimi zasobami surowca, który tak łatwo jak rzadko gdzie na świecie mógłby pokryć zapotrzebowanie kraju!

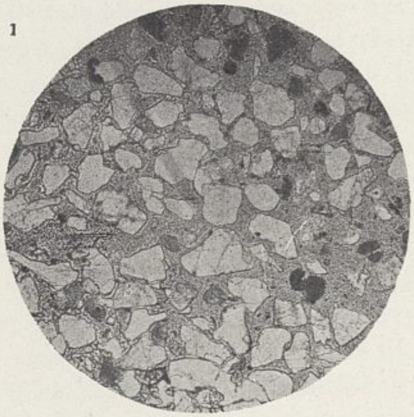
4. Słabą stroną surowca niezwiskiego jest obecność w nim pewnej nadwyżki wolnego węglanu wapniowego (kalcytu). Odbije się to niekorzystnie na fabrykowaniu superfosfatu, oraz prawdopodobnie przy użyciu bezpośredniem. Najsłabszą jednakże stroną jest brak koleji! Niezwiska bez kolei normalno-torowej nie mogą być uruchomione żadną miarą, gdyby szło o większą skalę.

Fakta wyżej przytoczone, tyczące się surowca niezwiskiego nie były trzymane w tajemnicy. Piękną „podolską Szwajcarję“ w Niezwiskach zwiedzili prawie wszyscy polscy geologowie. Przed dwoma laty odbyła się w te okolice wycieczka dorocznego Zjazdu geologicznego Polskiego Twa Geologicznego. Tezę piszącego te słowa, który od kilku lat zwraca uwagę kół miarodajnych na znaczenie Niezwisk, popiera ostatnio w prywatnym liście prof. Jan Nowak twierdząc, iż dotychczasowe obliczenia odnośnie do kubatury surowca są „raczej za skromne“. Trzech ministrów oglądało osobiście podolski teren fosforytowy, a żywe zainteresowanie okazał dlań ostatnio Pan Prezydent Rzeczypospolitej, prof. Mościcki. Trasa kolejowa jest podobno już wytyczona i koszta jej obliczone. W sprawie natychmiastowej pomocy dla Niezwisk odbyło się też już kilka konferencyj oficjalnych. Tymczasem w Niezwiskach panuje cisza... Sztolnie zamknięte, robotnicy rozpuszczeni. Naczelny kierownik techniczny zajmuje się jedynie pilnowaniem inwentarza górniczego, pozatem łamie kamień trembowelski na szuter dla Śniatyna.

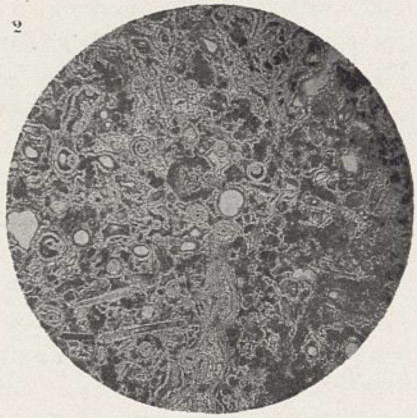
Czyżby dobre intencje najwyższych naszych władz i zarządzenia wydane w sprawie uruchomienia Niezwisk były paraliżowane przez czynniki uboczne, które nie życzą sobie rozwoju Niezwisk?

Komu mogłoby na tem zależeć? Wyobrażam sobie, iż niewątpliwie wrogiem rozwoju Niezwisk musi stać się ten, do którego ten teren nie będzie należał wyłącznie i który z tego tytułu nie będzie regulował według własnego upodobania, bez względu na dobro Państwa, ceny surowca. Ich przeciwnikiem musi stać się również ten, kto zajmuje się pośrednictwem sprzedaży surowców zagranicznych, sprowadzanych rokrocznie tysiącami wagonów za drogie pieniądze, które przepadają dla kraju. Nowe doświadczenia w sprawie zastosowania surowca niezwiskiego bez przeróbki chemicznej mają wszelkie

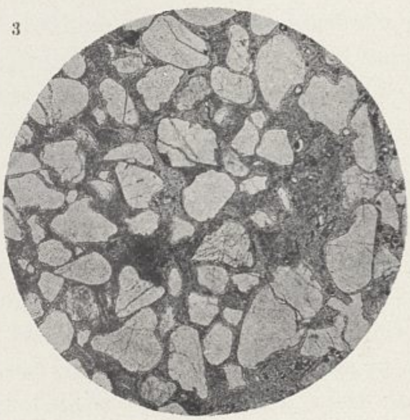
1



2



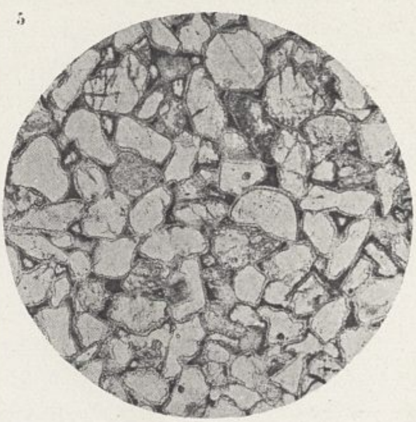
3



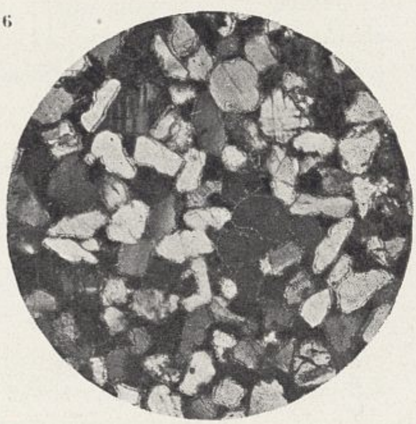
4



5



6



widoki powodzenia. Nie może to być na rękę fabrykom superfosfatów. Nic dziwnego, iż niektórzy z ich dyrektorów administracyjnych nie wahają się twierdzić do tej pory, jak mię słuchy dochodzą, iż „w Niezwiskach nic niema“, są tylko jakieś „nieużyteczne kamyczki!“ Z tymi panami bynajmniej nie myślę polemizować. Głód tanich nawozów jest w Polsce tak wielki, iż sprawa Niezwisk musi być pozytywnie rozwiązana, mając do tego zresztą wszelkie szanse. Niezwiska nie mogą też czekać na wynik prób, zorganizowania w kierunku „odwiercenia“ terenu. Nie mogą dlatego, iż przedewszystkiem żadnych wierceń w celu odkrycia terenu i obliczenia kubatury surowca nie wymagają. W tym kierunku przyroda poszła naszemu przemysłowi już sama jaknajdalej na rękę i to w sposób, jakiego nie mogą zastąpić nawet najliczniejsze, a zarazem kosztowne wiercenia. Teren jest bowiem odkryty w różnych kierunkach na długości przeszło 50 *km* naturalnych odkrywek oraz 1000 *m* sztolni, w których stale występuje warstwa fosforonośna, leżąca poziomo. W sposób sztuczny odkrywać teren należałoby dopiero poza obrębem Niezwisk, w kierunku na Horodenkę z jednej strony a Doliny z drugiej. Owe wspomniane 10 miljonów ton surowca leży w terenie odkrytym jarami, a ta ilość wystarczy chyba dla rozwoju naszego przemysłu nawozowego [1]).

Uważam za swój obowiązek zwrócić ponownie miarodajnym czynnikom uwagę na powyższe fakty, przypominając im przy tej sposobności smutną historję soli potasowych w Kałuszu, historję tak ważnych dla Państwa złoży, które dopiero po 60 latach od czasu gdy zostały odkryte, doczekały się należytej oceny i poparcia. Niezwiska są znane już od lat przeszło 50-ciu.

Na zakończenie niech mi wolno będzie złożyć Firmie „Superfosfat“ we Lwowie serdeczne podziękowanie za pomoc udzieloną mi dla zbadania złoży grodzieńskich i rachowskich. Jest to dotąd jedyna Instytucja przemysłowa w Polsce, która sprawą Niezwisk nietylko żywo się interesuje, lecz ponosi stale ofiary w celu należytego wyświetlenia problemu oparcia przemysłu nawozowego na surowcu krajowym. Wszak i ta Firma mogłaby się oprzeć na surowcu zagranicznym i nie przysparzać sobie kłopotu Niezwiskami! Miarą zaś jej „idealizmu“ jest stanowczo łożenie zasiłków dla zbadania „konkurenta“ z Rachowa!

OBJAŚNIENIE TABLICY.

1. Fosforyt z Grodna (ziarna kwarcu zlepione spoiwem fosforowem, plamy ciemne glaukonit, powiększenie około 30-krotne, światło zwykłe).
2. Fosforyt z Niezwisk (przekrój gąbki, substancja fosforowa wypełnia prawie całe pole widzenia, ziaren piasku niewiele, plamy ciemne, substancja bitumiczna).

---

[1]) Wierceń w Niezwiskach domaga się stale Dyrektor Państwowego Instytutu Geologicznego prof. J. Morozewicz z powodów dla mnie zgoła niezrozumiałych.

3. Fosforyt rachowski (ziarna piasku spojone substancią fosforową, powiększenia jak 1).
4. Fosforyt rachowski w świetle spolaryzowanem (substancja fosforowa wyraźnie krystaliczna).
5. Otoczak z Grodna (ziarna piasku zlepione substancją fosforową).
6. Otoczak z Grodna w świetle spolaryzowanem (obwódki dokoła ziaren piasku reagują wyraźnie na światło spolaryzowane).

Lwów, listopad 1926.

Instytut mineralogiczny Politechniki lwowskiej.

WŁADYSŁAW VORBRODT.

O ROZPUSZCZALNOŚCI FOSFORYTÓW POLSKICH W KWASIE CYTRYNOWYM.

Ażeby ocenić wartość nawozową tomasówki traktujemy ją 2% roztworem kwasu cytrynowego, biorąc go w stosunku 100 cm^3 na 1 *g* tomasówki i kłócąc w przeciągu $^1/_2$ godziny. W ten sposób przeprowadzamy do roztworu tę ilość P_2O_5, która obecna jest w tomasówce w postaci związków łatwiej rozpuszczalnych a więc i w glebie stanowić może przystępniejsze źródło tego pokarmu dla roślin, aniżeli związki nierozpuszczalne w danych warunkach w kwasie cytrynowym. Doświadczenia wazonowe i polowe stwierdziły, że rzeczywiście istnieje równoległość pomiędzy zasobnością tomasówki w rozpuszczalny P_2O_5 a jej działaniem nawozowem.

Gdy jednak zaczęto stosować na nawóz mączkę z żużli, otrzymywanych nie przy procesie bessemerowania a przy innych procesach przeróbki surowca, które coraz bardziej wypierają proces bessemerowania ze względów ekonomicznych, to się przekonano, że takiej równoległości zauważyć się nie dało; żużle z t. zw. pieców otwartych (przedewszystkiem badane w Anglji t. zw. „open hearth' basis slags“) o takiej samej zawartości rozpuszczalnego P_2O_5 dawały b. różne wyniki przy nowożeniu. Wyjaśnienie tego znajdujemy w pracy Robertsona[1]), który wprowadził pewną modyfikację do zwykle stosowanej metody oznaczania rozpuszczalnych P_2O_5, a mianowicie rozszerzył stosunek rozpuszczalnika do substancji, biorąc na $^1/_2$ *l* płynu nie 5·0 *g* tylko 1·0 *g* mączki żużlowej. Zmodyfikowaną w ten sposób metodę Robertson zastosował też i do różnych fosforytów; kilka liczb z jego pracy przytaczam:

---

[1]) G. Scott Robertson: Acomparison of the effect of various types of open hearth basis slags on grassland. Transactions of the Faraday Society, February 1921 Vol. XVI.

TABLICA I.

	P_2O_5 całkowity	P_2O_5 rozpuszczalny			
		w % substancji		w % całkowitego P_2O_5	
		1 : 100	1 : 500	1 : 100	1 : 500
Żużle N 1	12.40	5.68	8.44	45.0	68.0
„ N 2	11.74	2.36	7.12	20.1	60.6
„ N 4	9.20	1.61	1.68	17.5	18.3
„ N 5	10.97	3.75	4.85	34.2	44.3
Fosforyt Gafsa	26.21	10.05	23.36	38.3	89.1
„ Algierski	29.32	9.79	24.22	33.4	82.6
„ Floryda (Pebble)	33 19	6.06	20 88	18.2	62.6
Apatyt	39.49	1.28	4.16	3.2	10.5

Widzimy z tych liczb, że rozszerzenie stosunku niejednakowo odbiło się na wynikach analizy żuzli; rozpuszczalność zawartego w nich kwasu fosforowego albo wzrosła znacznie albo zmianie prawie nie uległa, a gdy dla oceny wartości nawozowej żuzli oparto się na liczbach uzyskanych przy stosunku rozszerzonym, to już dobrze wystąpiła równoległość pomiędzy rozpuszczalnością P_2O_5 żuzli w kwasie cytrynowym a ich wartością nawozową.

Podobnie i szereg badanych fosforytów wykazał wysoką a niekiedy i bardzo wysoką rozpuszczalność, gdy zastosowano do nich metodę zmodyfikowaną; z apatytu zaś i w tych warunkach rozpuściło się tylko bardzo mało kwasu fosforowego.

Jeżeli więc chcemy oceniać przypuszczalną wartość nawozową mączki fosforytowej, to nie możemy poprzestać na ługowaniu jej 2% roztworem kwasu cytrynowego w stosunku normalnie przyjętym (100 : 1), ale musimy stosunek ten rozszerzyć, aby się przekonać, jak to wpłynie na rozpuszczalność.

Z tych założeń wychodząc wykonano w Zakładzie Chemji Rolniczej U. J. badania nad rozpuszczalnością krajowych fosforytów w kwasie cytrynowym, nietylko jednak zmieniając stosunek substancji do rozpuszczalnika, ale i przedłużając czas zetknięcia się mączki z rozpuszczalnikiem. Pierwsze badania przeprowadził przed paroma laty p. Strzemieński, posiłkując się fosforytami z Niezwisk, z któremi wykonał i doświadczenia wazonowe[1]); użyta do doświadczeń mączka z gąbek sfosforytyzowanych zawierała w sobie

[1]) Wyniki pracy p. Strzemieńskiego opublikowane będą w „Kosmosie" rocznik 1926.

25.2% P_2O_5 i 21.4% $CaCO_3$. Rozpuszczalność jej w kwasie cytrynowym podaje tabl. II.

TABLICA II.

	Stężenie kwasu cytryn.	% względem substancji		% względem całkow. P_2O_5	
		1 : 100	1 : 500	1 : 100	1 : 500
Mączka fosforytowa mielona na sucho	1%	—	13.9	—	55.2
	2%	4.6	17.7	18.3	70.2
Mączka mielona na mokro	2%	5.4	22.0	21.4	87.3

Z liczb tej tablicy możemy wywnioskować, że fosforyt niezwiski zachował się tak samo, jak fosforyty badane przez Robertsona; przez 5-krotne rozszerzenie stosunku kwasu do mączki fosforytowej otrzymano prawie 4-krotne spotęgowanie rozpuszczalności dla mączki, otrzymanej w sposób zwykły przez rozcieranie na sucho, a przeszło 4-krotne spotęgowanie dla mączki, otrzymanej przez rozcieranie z wodą, osiągając dla niej przeszło 87% rozpuszczalności. Jednakże i ta liczba nie odpowiadała jeszcze rzeczywistej rozpuszczalności fosforytu niezwiskiego w 2% roztworze kwasu cytrynowego, jak o tem świadczy tablica III, podająca wyniki analiz, otrzymane po dłuższym przeciągu czasu, w ciągu którego mączka stykała się z kwasem.

TABLICA III.

Czas dygerowania	½ g.	1 g.	7 g.	12 g.	24 g.	48 g.
% względem substancji	17.5	19.0	23.4	24.3	24.7	25.2
% względem P_2O_5 całkow.	69.4	75.4	92.9	96.4	98.0	100.0

Stosunek substancji do rozpuszczalnika zachowano rozszerzony czyli 1 : 500; przedłużenie czasu dygerowania wywarło bardzo znaczny wpływ na ilości P_2O_5 przechodzące do roztworu tak, iż po 24 godz. już 98% całej zawartości P_2O_5 fosforytu znalazło się w roztworze, a po 48 godz. fosforyt całkowicie oddał swój kwas fosforowy.

Można więc twierdzić, że fosforyt niezwiski nie zawiera w sobie fosforanów, nierozpuszczalnych w 2% kwasie cytrynowym.

Jeszcze na jedną liczbę tabl. II. chciałbym zwrócić uwagę; podano tam wynik analizy w 1 % kwasie cytrynowym; wynik ten jest nie o wiele niższy,

aniżeli otrzymany przy użyciu 2% kw. cytr.; można przypuszczać, że rozszerzenie stosunku rozpuszczalnika do fosforytu a także przedłużenie czasu dygerowania doprowadziłoby do całkowitego rozpuszczenia nawet przy użyciu 1% kw. cytrynowego.

Badania nad rozpuszczalnością fosforytów Lubelskich (z Rachowa nad Wisłą) wykonane były przez p. Zajączkowskiego. Wprowadzono w nich szerszą skalę stosunku rozpuszczalnika do mączki fosforytowej, a stężenie kwasu cytrynowego stosowano zwykłe, czyli 2%, albo też 5% bądź 10%, czas dygerowania 1/2 godz., 6 i 48 godz. Badana próbka fosforytu Lubelskiego zawierała 19.2% P_2O_5 całkowitego i 9.7% $CaCO_3$. Zestawione w tablicy IV liczby są to przeważnie średnie z dwóch równoległych wyciągów bądź średnie z dwóch oznaczeń w jednym wyciągu.

TABLICA IV.

Czas dygerowania		2% kwas cytrynowy.						
		1:50	1:75	1:100	1:250	1:500	1:1000	1:1500
1/2 godz.	w % substancji	3.5	5.2	6.35	12.6	15.55	17.2	17.5
6 godz.		—	—	7.0	—	—	—	—
48 godz.		—	—	8.6	—	19.4	—	—
1/2 godz.	w % P_2O_5 całkowitego	18.2	27.1	31.1	65 6	81.0	89.6	91.1
6 godz.		—	—	36.5	—	—	—	—
48 godz.		—	—	44.8	—	101.8	—	—

Czas dygerowania		5% kwas cytrynowy						10% kw. cytrynow.
		1:40	1:100	1:150	1:200	1:500	1:1000	1:200
1/2 godz.	w % substancji	4.3	9.65	12.1	15.6	17.5	18.2	16.1
6 godz.		—	10.8	—	—	—	18.9	—
48 godz.		—	14.3	—	—	—	18.9	19.2
1/2 godz.	w % P_2O_5 całkowitego	22.4	50.8	63.0	81.2	91.1	94.8	83.9
6 godz.		—	56.2	—	—	—	98.5	—
48 godz.		—	74.5	—	—	—	98.5	100.0

W miarę rozszerzania stosunku rozpuszczalnika do mączki fosforytowej przy użyciu 2% kwasu cytrynowego i 1/2 godz. czasu dygerowania otrzymuje się wyniki coraz wyższe, a różnice są bardzo duże, począwszy od 3.5% względem substancji (18.2% wzgl. całkowitego) przy stosunku bardzo ciasnym, bo tylko 1 : 50; przy użyciu zwykłego stosunku 1 : 100 otrzymano tylko 6.35% (33.0%), przy stosunku 1 : 500 — 15.55% (81.0%), a przy stosunku 1 : 1000 — 17.2% (89.6%), i przy dalszem rozszerzeniu do 1 : 1500 przyrost rozpuszczalności był już niewielki, bo otrzymano 17.5% (91.1%).

Podwyższenie stężenia rozpuszczalnika z 2% do 5% wyraźnie spotęgowało rozpuszczalność, co dostrzeżemy, porównując ze sobą kolumny dotyczące tego samego stosunku rozpuszczalnika do substancji, ale wpływ ten wystąpił niejednostajnie. Jeżeli bowiem porównamy ze sobą te wyciągi, które początkowo zawierały na 1 *g* mączki jednakową ilość kwasu cytrynowego (np. wyciąg 1 : 100 w 2% kw. cytr. i wyciąg 1 : 40 w 5%; wyciąg 1 : 250 w 2% i 1 : 100 w 5%; wyciąg 1 : 500 w 2% i 1 : 200 w 5%), to zauważymy, że jednakowe ilości kwasu cytrynowego w płynie przeważnie nie powodowały rozpuszczania się jednakowych ilości fosforanu. Naogół można zauważyć, że kwas o niższem stężeniu działał względnie energiczniej; potwierdzenie tego znajdujemy i w ostatniej kolumnie: 10% kwas cytrynowy w stosunku 1 : 200 rozpuścił mniej, aniżeli 2% w stosunku 1 : 1000.

Przedłużenie czasu dygerowania we wszystkich przypadkach podniosło rozpuszczalność a w kilku razach doprowadziło prawie do 100% lub nawet do 100% rozpuszczalności. Tak więc i fosforyty lubelskie zawierają w sobie jedynie fosforany rozpuszczalne w 2% kwasie cytrynowym.

Spotęgowanie rozpuszczalności przez dłuższe działanie kwasu wywołane jest zapewne tem, że w mączce fosforytowej znajdują się grubsze nieco cząstki, które przez kwas atakowane są najpierw z powierzchni, a czas pewien upłynąć musi, zanim działanie kwasu przeżre cząstki nawskroś. Toteż wynik analizy, dokonanej po 1/2 godz. zależeć będzie w znacznej mierze od stopnia miałkości mączki.

Dla scharakteryzowania stopnia miałkości użytej do badań mączki z fo-

TABLICA V.

	Frakcie o wymiarach cząstek w *mm*			
	0.16—0.10	0.10—0.05	0.05—0.01	<0.01
% zawartość oddzielnych frakcyj w badanej próbce	20.0	28.5	27.5	24.0
% zawartość P_2O_5 w danej frakcji	13.7	17.7	20.8	23.6

sforytów lubelskich przytoczyć mogę następujące dane, uzyskane przez dra Kochlera, adjunkta Zakładu Chemji Rolniczej, który zapomocą szlamowania rozdzielił próbkę mączki na poszczególne frakcje, a w otrzymanych produktach oznaczył zawartość P_2O_5; ilość produktu najdrobniejszego o wymiarach <0.01 *mm* oraz zawartość P_2O_5 w nim zostały obliczone z różnicy.

Wyniki rozbioru podaje tabl. V.

Mączka w całości przechodziła przez sito o średnicy otworów około 0.16 *mm*, a na poszczególne frakcje przypadało od 20 do 28% całej próbki; obie frakcje grubsze były uboższe w P_2O_5, aniżeli mączka brana w całości, a drobniejsze frakcje były bogatsze; polega to na tem, że fosforyty lubelskie zawierają dużo ziarn kwarcu, który gromadzi się we frakcjach grubszych.

Podane w niniejszym artykule wyniki doprowadzają do wniosku, że gdy chcemy zbadać rozpuszczalność fosforytów w 2% kwasie cytrynowym, to nie możemy poprzestać na zachowaniu przyjętego dla tomasówki stosunku substancji do rozpuszczalnika jak 1 : 100, a stosunek ten należy rozszerzyć ewentualnie i przedłużyć czas dygerowania. W przeciwnym razie bowiem możemy otrzymać rezultaty za niskie.

Z drugiej strony mając na uwadze zależność rozpuszczalności mączki fosforytowej od stosunku substancji do ilości wprowadzonego kwasu, musimy strzedz się otrzymania wyników mylnych, gdy np. chcemy badać rozpuszalność P_2O_5 w mieszankach fosforytu z innemi jakiemi nawozami. Bo jeżeli np. przygotujemy taką mieszankę mączki fosforytowej z jakiem innym produktem w stosunku 1 : 1, a otrzymaną mieszankę będziemy traktowali 2% roztworem kwasu cytrynowego w stosunku normalnym 1.0 *g* mieszanki na 100 cm^3 płynu, to otrzymamy rezultaty wyższe poprostu dlatego, żeśmy dwukrotnie rozszerzyli stosunek samego fosforytu do wprowadzonego kwasu cytrynowego. A wynik taki bynajmniej nie może jeszcze przemawiać za większą rozpuszczalnością fosforytu w mieszance w porównaniu do pierwotnej mączki fosforytowej.

Ponieważ oba zbadane fosforyty w całości oddają swój kwas fosforowy 2% roztworowi kwasu cytrynowego a i działanie ich w glebie, jak to stwierdziły doświadczenia wazonowe, wykonane w naszym Zakładzie, jest bardzo dodatnie, należałoby i pozostałe nasze fosforyty, w różnych miejscowościach Polski występujące, przedewszystkiem poddać takiemu badaniu na rozpuszczalność. Jeżeliby zawarty w nich kwas fosforowy w całości rozpuszczał się w 2% kwasie cytrynowym, to możnaby mieć nadzieję, że będą one miały poważną wartość nawozową.

ZAKŁAD CHEMJI ROLNICZEJ UNIW. JAGIELL.

Résumé.

La solubilité des phosphates polonais dans l'acide citrique. (D'après les analyses de M. M. Strzemieński et Zajączkowski).

On a étudié la solubilité des phosphates polonais de Niezwiska (situé dans la proximité du Dniestr) et de ceux de Rachów (non loin de la Vistule) dans les solutions d'acide citrique. En étendant la proportion entre le dissolvant (acide citrique à 2 p. c.) et le phosphate pulvérisé et en prolongeant la durée de la digestion on a remarqué une augmentation de la solubilité jusqu' à 100 p. c. Une plus grande concentration de l'acide produisait le même effet. On a trouvé de cette manière que les phosphates étudiés ne contiennent que des composés phosphorés solubles dans l'acide citrique dilué.

Laboratoire de Chimie Agricole de l'Université des Jagellons à Cracovie.

WŁADYSŁAW VORBRODT.

WARTOŚĆ NAWOZOWA MĄCZKI Z FOSFORYTÓW NIEZWISKICH I MĄCZKI Z FOSFORYTÓW LUBELSKICH.

W roku bieżącym wykonane zostało w Zakładzie Chemji Rolniczej U. J. poraz trzeci doświadczenie wazonowe, mające za zadanie określenie wartości nawozowej fosforytów niezwiskich, ale obok nich użyto też do doświadczenia i fosforytów lubelskich z Rachowa [1]). Mieliśmy więc możność porównać oba te fosforyty w ich działaniu na urodzajność gleby. Doświadczenie składało się z 11 seryj, zawierających po 4 wazony obsiane i po 1 nieobsianym. Przeważna część doświadczenia prowadzona była przez asystentów Zakładu, a część przez słuchaczy Wydziału Rolniczego U. J., a mianowicie serje IV i V prowadził p. Nida, a serje VIII i IX — p. Zakrzewski.

Dla oceny działania nawozowego mączek fosforytowych w serji XI wprowadzono do ziemi fosforan dwuwapniowy. Podstawowe nawożenie azotowo-potasowe w serjach I, III, IV, VI, VII, VIII, X i XI było fizjologicznie obojętne, a tylko w serjach II, V i IX fizjologicznie kwaśne. W porównaniu do lat poprzednich wprowadzono ważną zmianę, a mianowicie dodano serję II, w której wazony nie otrzymały nawożenia fosforowego, ale fizjologicznie kwaśne nawożenie azotowo-potasowe mogło samo już ułatwić roślinom czerpanie pokarmu fosforowego z zapasów gleby. Dzięki wprowadzeniu tej serji otrzymaliśmy pewniejszą podstawę dla sądzenia o zwyżkach plonu wywołanych działaniem mączek fosforytowych przy fizjologicznie kwaśnem nawożeniu, podczas gdy przy doświadczeniach poprzednich mogliśmy się

[1]) Niech mi wolno będzie i na tem miejscu złożyć p. Janowi Samsonowiczowi, kierownikowi Wydziału w Państwowym Instytucie Geologicznym, uprzejme podziękowanie za łaskawe nadesłanie nam próbki tych fosforytów.

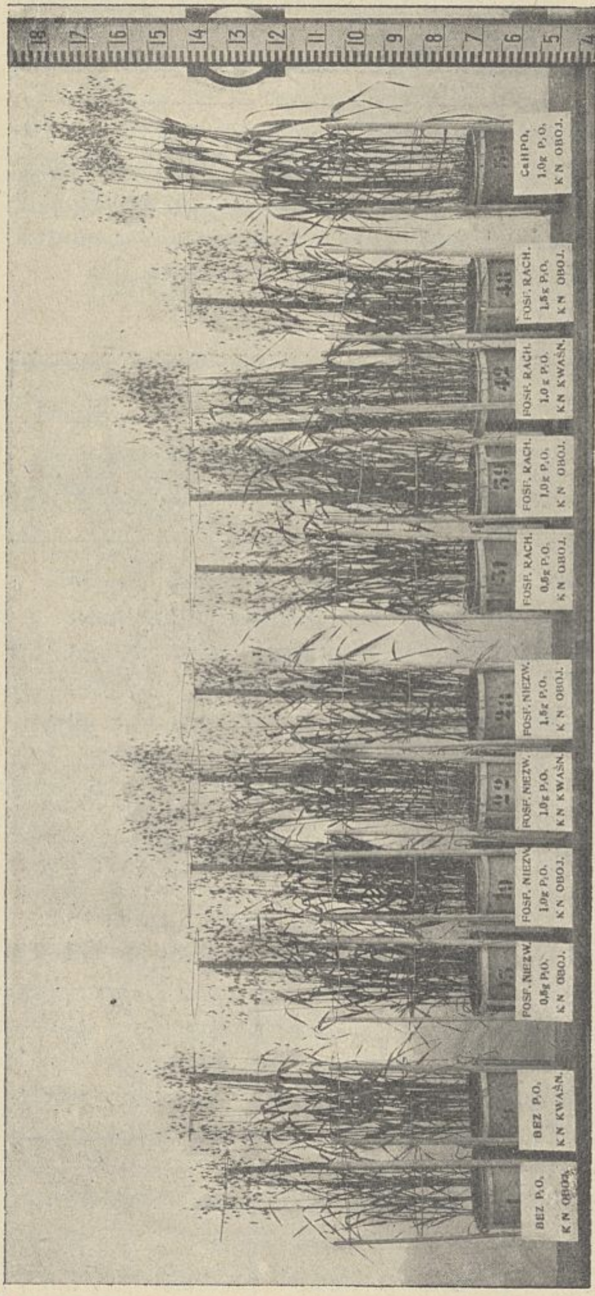
dla porównania opierać jedynie na plonie serji bezfosforowej, ale o nawożeniu fizjologicznie obojętnem. Jako zasadniczą dawkę nawozu fosforowego przyjęliśmy 1 *g* P_2O_5 na wazon, a w serjach o nawożeniu fizjologicznie obojętnem daliśmy prócz tego jeszcze dawki mniejsze — 0.5 *g* P_2O_5 i większe — 1.5 *g*.

Cały plan nawożenia uwidoczniony jest w podanej poniżej tablicy, która zarazem podaje plony owsa, użytego do obsiania wazonów. Plony ziarna i słomy podane są zarówno w liczbach bezwzględnych, obliczonych jako średnie dla 4-ch wazonów każdej serji, a także w liczbach względnych, przyczem plony na fosforanie dwuwapniowym przyjęte zostały za 100.

TABLICA.

Serja				Ziarno	Słoma	Ziarno	Słoma
				w gramach		w %% plonów Serji XI	
I	Nawożenie azotowo-potasowe fizjologicznie obojętne	Bez P_2O_5		11.6	13.4	34.5	36.7
III	Nawożenie azotowo-potasowe fizjologicznie obojętne	Fosforyt Niezwiski	0.5 *g* P_2O_5	20.6	20.8	61.1	56.8
IV	Nawożenie azotowo-potasowe fizjologicznie obojętne	Fosforyt Niezwiski	1.0 *g* P_2O_5	20.5	21.8	60.7	59.5
VI	Nawożenie azotowo-potasowe fizjologicznie obojętne	Fosforyt Niezwiski	1.5 *g* P_2O_5	21.2	22.0	63.0	60.1
VII	Nawożenie azotowo-potasowe fizjologicznie obojętne	Fosforyt Lubelski	0.5 *g* P_2O_5	18.6	20.2	55.3	55.2
VIII	Nawożenie azotowo-potasowe fizjologicznie obojętne	Fosforyt Lubelski	1.0 *g* P_2O_5	20.7	22.2	61.5	60.1
X	Nawożenie azotowo-potasowe fizjologicznie obojętne	Fosforyt Lubelski	1.5 *g* P_2O_5	23.6	23.4	70.1	64.0
XI	Nawożenie azotowo-potasowe fizjologicznie obojętne	$CaHPO_4$ 1.0 *g* P_2O_5		33.7	36.6	100	100
II	Nawożenie fizjol. kwaśne	Bez P_2O_5		14.8	18.4	44.0	50.1
V	Nawożenie fizjol. kwaśne	Niezwiski 1.0 *g* P_2O_5		28.8	28.8	85.3	78.6
IX	Nawożenie fizjol. kwaśne	Lubelski 1.0 *g* P_2O_5		29.8	30.2	88.3	82.4

Do napełnienia wazonów użyta była ziemia z tego samego pola folwarku Chrobacze, z którego wzięto ziemię do doświadczenia w roku 1925. Ziemia ta była zupełnie niemal obojętna, gdyż p_H jej wyciągu wodnego wynosiło 6.8, i można powiedzieć, że w wazonach, które otrzymały podstawowe nawożenie azotowo-potasowe o charakterze fizjologicznie obojętnym przez cały czas rozwoju roślin panował też prawie obojętny odczyn. W wazonach zaś, które otrzymały nawożenie fizjologicznie kwaśne, odczyn przesunął się nieco ku kwasowości, ale słabo, gdyż p_H wyciągów wodnych w dniu sprzętu nie spadło poniżej 6.0.



Ryc. 1. Wartość nawozowa.

Jeżeli teraz przejdziemy do rozpatrzenia plonów, zestawionych w tablicy, to zauważymy, że na ogół działanie mączek fosforytowych było słabsze, aniżeli w roku ubiegłym, gdyż plony z wazonów, zasilonych niemi, były znacznie niższe, aniżeli na fosforanie dwuwapniowym, w razie użycia nawożenia fizjologicznie obojętnego, a i przy nawożeniu fizjologicznie kwaśnem działanie fosforytów wyraźnie ustępowało

działaniu fosforanu dwuwapniowego. Jakie przyczyny na to się złożyły, wdawać się w to tymczasem nie będę, pytanie to będzie można szczegółowiej rozpatrywać później, gdy zebrany materjał będzie już opracowany analitycznie.

W każdym razie podkreślić należy, że obie mączki fosforytowe dały poważne zwyżki plonów zarówno ziarna jak i słomy. Jeżeli bowiem za podstawę do porównania weźmiemy plony uzyskane w serji I, to znaczy bez fosforu, a z nawożeniem fizjologicznie obojętnem, to widzimy, że fosforyt niezwiski dał zwyżkę plonu ziarna wynoszącą około 80 %, zwyżkę plonu słomy około 60 %, a prócz tego plony były b. mało zależne od dawki mączki fosforytowej. Fosforyt lubelski natomiast dał wyraźniejsze różnice w plonach, wzrastające wraz z dawką mączki, a dochodzące do 100 % plonu ziarna i przeszło 70 % plonu słomy.

Nawożenie o charakterze fizjologicznie kwaśnym b. dodatnio odbiło się na działaniu nawozowem obu mączek fosforytowych; plon ziarna wzrósł znacznie, dochodząc do 85—88 % plonu na fosforanie dwuwapniowym; a plon słomy stanowił 78—82 % tego plonu najwyższego. Porównanie z plonami bezfosforowej serji II, która dała plony lepsze, aniżeli serja I, widocznie dzięki nawożeniu fizjologicznie kwaśnemu, też daje obraz nader dodatni; przez nawiezienie mączką fosforytową plon ziarna zwiększył się niemal dwukrotnie, a plon słomy przeszło półtorakrotnie.

Pobieżne takie rozpatrzenie wyników doświadczenia tegorocznego stwierdza dowodnie, że i fosforyt lubelski podobnie do fosforytu nizwiskiego okazał się b. skutecznym nawozem w doświadczeniach wazonowych nawet przy użyciu ziemi niemal zupełnie obojętnej i bez pomocy fizjologicznie kwaśnego nawożenia.

Załączam zdjęcie fotograficzne (p. ryc. 1. str. 80), dokonane w dniu 15 lipca, a ilustrujące wygląd roślin wszystkich seryj na początku dojrzewania.

PIOTR TERESZCZENKO.

MĄCZKA Z FOSFORYTÓW NIEZWISKICH JAKO NAWÓZ FOSFOROWY.

Kwestja stosowania surowych fosforytów, czyli mączki fosforytowej, jako źródła P_2O_5 dla roślin, już oddawna jest na porządku dziennym najpoważniejszych instytucyj naukowo-doświadczalnych rolniczych. Ale jeszcze w ostatniem dwudziestoleciu przed wojną, mimo stosunkowo dużego materjału doświadczalnego, panowały w tej kwestji bardzo rozbieżne poglądy. W Niemczech, np. uważano za stwierdzone, iż fosforyty jako takie, nie mogą służyć jako

nawóz fosforowy, a są tylko surowcem dla produkcji superfosfatów, podczas gdy we Francji na podstawie wyników niektórych doświadczeń zaczęto stosować je w Bretanji na stosunkowo dużą nawet skalę i to ze znacznem powodzeniem. Tak samo w Rosji Engelhard z jednej strony obserwował niewątpliwie działanie fosforytu w gub. Smoleńskiej, a z drugiej strony przekonał się o zupełnej nieprzydatności dla roślin tej postaci P_2O_5 na czarnoziemach południowej Rosji. Kwestji nawozowego działania fosforytów szczególnie dużo uwagi poświęcono w Rosji, i to prawie wyłącznie w pracowni prof. Prianisznikowa. Doświadczenia, zapoczątkowane przez niego w tej sprawie jeszcze przed 30 laty (w roku 1896), ciągną się nieprzerwanym szeregiem aż do dnia dzisiejszego.

Jak przed wojną, tak szczególnie dzisiaj wobec zmienionych warunków ekonomicznych i gospodarczych kwestja racjonalnego wykorzystania bogatych pokładów fosforytowych w Rosji jest bardzo aktualna, i tem właśnie tłómaczy się fakt rozległych doświadczeń w interesującej nas sprawie może najpoważniejszej placówki naukowo-doświadczalnej w Rosji. Mając do rozporządzenia bardzo liczny, bo z kilkunastoletnich doświadczeń pochodzący materjał, starał się prof. Prianiszników w znanych sprawozdaniach z działalności swej pracowni wytłomaczyć przyczyny owej rozbieżności poglądu w sprawie przyswajalności kwasu fosforowego fosforytów dla roślin. Wnioski, do jakich dochodzi Prianisznikow, jak również wyniki rozległych doświadczeń wielu innych uczonych, a między nimi Seelhorsta w Getyndze, Pfeiffera we Wrocławiu, Liechti'ego w Bernie, Söderbauma w Stokholmie, Sebeliena w Chrystjanji i innych w niewątpliwy sposób stwierdziły, iż niema i nie może być jakiejś ogólnej miary dla oceny przydatności fosforytu, jako nawozu fosforowego. Istnieje bowiem cały szereg najrozmaitszych czynników, które bądź bezpośrednio, bądź wzajemnie oddziaływując na siebie dopiero w drodze pośredniej wpływają na takie lub inne wyzyskanie przez rośliny kwasu fosforowego, dodanego w postaci fosforytu. Tak np. natura gleby, jej odczyn, natężenie i kierunek procesów biochemicznych, w niej zachodzących, wywierają w tym względzie potężny wpływ. Również natura samego fosforytu odgrywa tutaj bardzo ważną rolę. Dalej, różne rośliny w bardzo różnym stopniu posiadają zdolność wykorzystywania P_2O_5 fosforytu. Nawozy potasowe i azotowe, a z ostatnich szczególnie sole amonowe, wprowadzone równocześnie z fosforytem do ziemi, mogą wywrzeć bardzo silny wpływ na przyswajalność kwasu fosforowego fosforytów. Wobec tego o wartości nawozowej jakiegokolwiek fosforytu można sądzić wyłącznie z wyników doświadczeń przeprowadzonych z danym fosforytem i to w danych, lokalnych warunkach.

W Polsce fosforyty występują w kilku okolicach: na Podolu i Wołyniu, w Lubelskiem, Kieleckiem, Grodzieńskiem, oraz na Wileńszczyźnie i Pomorzu. Z nich największe znaczenie obecnie posiadają pokłady fosforytowe na Po-

dolu, gdyż są one najlepiej zbadane pod względem geologicznym[1]) i one też jedynie — jak dotychczas — stanowiły materjał surowy do krajowej produkcji superfosfatu. Dla ścisłości musimy dodać, iż dotychczas tylko pokłady fosforytowe w Niezwiskach na Podolu są eksploatowane na większą skalę przez spółkę „Superfosfat". Dlatego też z podolskich fosforytów obecnie największe znaczenie dla krajowego rolnictwa posiadają fosforyty z Niezwisk.

Kwestja przydatności surowych fosforytów polskich jako środka nawozowego ma dla krajowej produkcji rolniczej pierwszorzędne znaczenie, ponieważ Polska posiada „cały szereg gleb zwięzłych, skłonnych do zakwaszania się, na których najodpowiedniejszym bodaj nawozem fosforowym jest tomasówka; ale wiemy, iż dziś coraz trudniej o dobrą tomasówkę, a będzie zapewne w przyszłości jeszcze trudniej, gdyż coraz mniej jej się otrzymuje w hutach"[2]). Superfosfatu na takich glebach naogół nie da się stosować z dobrym skutkiem, a gleby te są przeważnie ubogie w P_2O_5 i wymagają nawożenia fosforowego. Z konieczności nasuwa się więc pytanie: czy nie dałoby się w tych wypadkach użyć mączki fosforytowej jako nawozu fosforowego. Aby móc odpowiedzieć na to pytanie trzeba przeprowadzić cały szereg odpowiednio uplanowanych i wzajemnie się uzupełniających doświadczeń.

Pierwszą pracę (doświadczenie wazonowe) wykonał inż. Strzemieński[3]). Druga z koleji serja doświadczeń wazonowych w zakładzie Chemji Rolniczej Uniw. Jagiell. wykonana została w r. 1925 przez p. Inż. Sowińską i przezemnie.

Rezultaty tych doświadczeń w krótkości podaję poniżej.

Do doświadczenia użyto mączki z fosforytów niezwiskich przygotowanej jeszcze w roku 1923 przez Inż. Strzemieńskiego. Otrzymał on ją przez zmielenie kilku gąbek, dokładnie oddzielonych od otaczającego je spoiwa. Mączka ta przechodziła w całości przez sito o otworach średnicy ok. 0·16 *mm*; zawierała ona 25·20% ogólnego P_2O_5 i 9·42% CO_2, co odpowiadałoby 21·43% $CaCO_3$.

Poniżej omawiane doświadczenie wazonowe zostało wykonane nie w kulturach piaskowych, jak to było w doświadczeniu Inż. Strzemieńskiego, ale z ziemią ażeby dać roślinom warunki bardziej zbliżone do tych, jakie mogą zachodzić w roli.

Ziemia użyta do doświadczenia pochodziła z majątku Chrobacze koło Jordanowa (powiat Makowski); jest to glina trzeciorzędowa, zalegająca na piaskowcu (flisz). Gleby takie są charakterystyczne dla wielu okolic Podgórza Karpackiego; są one przeważnie ubogie w kwas fosforowy i skłonne do zlewania i zakwaszania się. Jak widać z załączonej tablicy I. ziemia użyta

[1]) Szczególnie dużo uwagi poświęcił im w ostatnich czasach prof. Tokarski.

[2]) Prof. Vorbrodt. — Fosforyty podolskie jako nawóz. Przemysł Chem. **9.** 224 (1925).

[3]) Praca inż. Strzemieńskiego drukowana będzie w „Kosmosie" za rok 1926.

TABLICA I.

Analiza chemiczna ziemi, użytej do doświadczenia.

	W % % suchej masy ziemi		
	I	II	średnio
CO_2 met. Scheiblera	ś l a d y		
Woda hygroskopowa	1·650	1·730	1·690
N-ogólny	0·104	0·109	0·106
Próchnica (utlen. kwasem chromowym)	1·688	1·674	1·681
Wyciąg w zimnym 25% HCl (met. krakowską)			
P_2O_5	0·027	0·029	0·028
CaO	0·190	0·200	0·195
MgO	0·421	0·423	0·422
K_2O	0·052	0·049	0·050
Na_2O	0·038	0·036	0·037
Mn_3O_4	0·095	0·100	0·097
Fe_2O_3	1·890	1·870	1·880
$Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$	3·440	3·462	3·451
SO_3	0·032	0·030	0·031

do doświadczenia zawierała bardzo drobne tylko niedające się określić ilościowo ślady CO_2. Była ona nadto bardzo uboga w P_2O_5 i CaO, gdyż w wyciągu przygotowanym według metody krakowskiej (zimny 25% HCl) znaleziono w stosunku do ziemi zaledwie 0.028% pierwszego i 0·2% drugiego z tych składników; absolutna jej pojemność względem wody wynosiła 44% wagi suchej ziemi. Bezpośrednio przed użyciem ziemi do doświadczenia oznaczono jej kwasowość czynną i potencjalną; kwasowość czynną oznaczano biorąc próbki ziemi po 50 *gr* i zalewając je 100 cm^3 uprzednio dobrze wygotowanej wody destylowanej (stosunek ziemi do wody jak 1:2); potem w przeciągu ośmiu godzin od czasu do czasu ręcznie kłócono, a następnie pozostawiano w spokoju na 12 godzin. Po upływie tego czasu ciecz zlewano i oznaczano w niej kolometrycznie p_H, używając do tego jako wskaźników czerwieni metylowej i purpury bromokrezolowej oraz buforów sporządzonych według Mc Ilvaine'a [1]). Jeżeli ciecz, zlana z nad ziemi, była bardzo mętna,

[1]) Kolthoff J. M. Der Gebrauch von Farbenindikatoren, Berlin 1923, str. 124.

to ją przedewszystkiem wirowano. Wyciągi w $n/1$ KCl (kwasowość potencjalna) przyrządzano zalewając próbki ziemi, ważące 15 lub 20 *g*, odpowiednio 60 lub 80 cm^3 roztworu $n/1$ KCl (stosunek ziemi do płynu jak 1 : 4) i kłócono ręcznie jak to poprzednio podano. Wyciągów tych nie trzeba było wirować, gdyż zawsze bywały zupełnie klarowne. W ten sam sposób wykonywano również wszystkie późniejsze oznaczenia odczynu.

Kwasowość czynna ziemi użytej do doświadczenia wyraziła się wartością $p_H = 6 \cdot 1$, dla kwasowości zaś potencjalnej znaleziono $p_H = 4 \cdot 9$.

Na doświadczenie składało się 6 seryj. Każdą serję reprezentowało 7 wazonów, z których 6 równoległych było obsianych, 7 zaś był nieobsiany, a tylko w serji V. było 5 wazonów obsianych i 1 nieobsiany. Wazony nieobsiane służyły do zbadania jakie zmiany odczynu zachodziły w ziemi nieobsianej oraz — w końcu doświadczenia — do porównania tych zmian ze zmianami jakie zaszły w wazonach obsianych. Wazony nieobsiane przez cały okres wegetacyjny były zupełnie w ten sam sposób traktowane, jak i należące do tych samych serji, wazony obsiane.

W omawianem poniżej doświadczeniu porównywano działanie mączki fosforytowej, stosowanej w dawce pojedynczej (0·5 *g* P_2O_5 na wazon) i w dawce podwójnej — (1 *g* P_2O_5 na wazon), z działaniem pojedynczych dawek (0·5 *g* ogólnego P_2O_5 na wazon) tomasyny i precypitatu. Tomasyna zawierała 14·41% ogólnego P_2O_5 a 13·28% P_2O_5, rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym. Jako precypitatu użyto czystego kahlbaumowskiego preparatu drugorzędowego fosforanu wapniowego ($CaHPO_4 . 2H_2O$) o zawartości 41·22% P_2O_5. Obok nawozów fosforowych wszystkie wazony otrzymały zasadnicze nawożenie potasowo azotowe. Pięć seryj jako nawóz K, N miały KNO_3 i NH_4NO_3, czyli t. zw. nawożenie fizjologicznie obojętne; jedna zaś serja otrzymała K_2SO_4 i $(NH_4)_2SO_4$, czyli t. zw. nawożenie fizjologicznie kwaśnie. Nawozy potasowe dodawano w ilościach, odpowiadających 0·6 *g* K_2O, a azotowe — w ilościach odpowiadających 1 *g* N na wazon. Na początku do ziemi wprowadzono tylko po 0·5 *g* N na wazon, pozostałe zaś 0·5 *g* N były rozdzielone na 2 części z których pierwszą (0·25 *g* N) dodano w 33 dniu, a drugą — w 58-ym dniu wegetacji.

Aby usunąć grubsze kamyki i resztki korzeniowe przed napełnieniem wazonów ziemię przesiano przez sito o otworach 5 *mm* średnicy; następnie szuflą i ręcznie dokładnie wymięszano.

Dodawanie nawozów odbywało się w ten sposób, iż odważoną porcję ziemi, która dla jednego wazonu wynosiła 6·5 *kg* ziemi świeżej (w tem 5·51 *kg* ziemi suchej), wysypywano na dużą żelazną tacę i tu, po dodaniu odpowiednich nawozów fosforowych w stanie stałym, ręcznie mięszano w ciągu 30 minut.

Nawozy potasowe i azotowe były dodawane jako roztwory wodne. W tym celu do porcji ziemi już wymięszanej z nawozem fosforowym doda-

wano kroplami z pipety, o ile możności równomiernie po całej powierzchni, rostwory wodne odpowiednich soli potasowo azotowych, sporządzone w ten sposób, że w 30 cm^3 zawierały one całą dawkę K_2O i N, przypadającą na 1 wazon (0·6 g K_2O i 0·5 g N). Następnie znowu mięszano ręcznie w przeciągu 30 minut. Tak przygotowaną ziemią napełniono cynkowe wazony (20·5 cm średnicy i 21·0 cm wysokości), zaopatrzone w podwójne dna, to jest dziurkowane i pełne, pierwsze 2—3 cm powyżej drugiego. W bocznych ścianach wazonów znajdował się otwór, umieszczony nieco poniżej dna górnego; dzięki temu powietrze miało ułatwiony dostęp do korzeni. Przed użyciem wazony wyparafinowano i doprowadzono do jednakowej wagi przez dodanie odpowiedniej ilości grubego żwiru na dziurkowane dno.

Do obsiania wazonów użyto oryginalnego svalöfskiego owsa „Guldregen". Przy pomocy odpowiedniego znacznika wysiano symetrycznie na całej powierzchni wazonu po 32 ziarna, umieszczając po 2 ziarna obok siebie. Po wzejściu z każdej pary usunięto po 1 roślinie, tak że w wazonach pozostało po 16 roślin.

Po zasianiu, które uskuteczniono w dniu 20 kwietnia, ziemię w wazonach przykryto warstwą grubego piasku kwarcowego (650 g na wazon) dla osłabienia parowania z powierzchni i przeciwdziałania zlewaniu się ziemi przy podlewaniu. Zaraz po obsianiu wazony umieszczono w szklarni Zakładu na wózkach, które w dnie pogodne wytaczano na otwarte powietrze. Podlewanie uskuteczniano wodą destylowaną, doprowadzając codziennie wieczorem wazony do odpowiedniej stałej wagi. Przy podlewaniu przestawiano je jednocześnie tak, że dane miejsca na wózkach zajmowane były kolejno przez wszystkie wazony.

Równolegle i jednocześnie z omawianem doświadczeniem, Inż. Helena Sowińska przeprowadziła doświadczenie, składające się z dwóch seryj, a pomyślane tak, aby stanowiło ono uzupełnienie mego doświadczenia. Porównywała ona mianowicie działanie podwójnej dawki mączki fosforowej (1 g P_2O_5 na wazon) przy nawożeniu potasowo azotowem fizjologicznie kwaśnem (K_2SO_4 i $(NH_4)_2SO_4$) i działanie poczwórnej dawki mączki fosforytowej (2 g P_2O_5 na wazon) przy nawożeniu potasowo azotowem fizjologicznie obojętnem (KNO_3 i NH_4NO_3). Doświadczenie to zostało przeprowadzone w ten sam sposób jak moje, z tą jednak różnicą, że p. Sowińska zmuszona była z powodu braku dostatecznej ilości wazonów jednakowej wielkości użyć nieco mniejszych. Mieściło się w nich mianowicie tylko po 5·5 kg ziemi świeżej (4.66 kg ziemi suchej). W tym samym stosunku jak ilości ziemi obniżone zostały w tem doświadczeniu i dawki wszystkich nawozów. Ilość roślin w jednym wazonie wynosiła 13. Z danych tych łatwo obliczyć, że w doświadczeniu tem na jedną roślinę przypadały prawie te same ilości ziemi i nawozów co w mojem. Dzięki temu rośliny w tem doświadczeniu rozwijały się prawie w takich samych warunkach, jak w moich, i na tej podstawie można

ze znacznem prawdopodobieństwem przyjąć, że otrzymane w tem doświadczeniu wyniki dadzą się porównywać z moimi; trzeba było tylko plony otrzymane z każdego wazonu przeliczyć na ilość roślin jaka była w moich wazonach t. j. pomnożyć przez 16/13. W tem przerachowaniu będę się niemi posługiwał w dalszym ciągu niniejszej pracy; oznaczając je jako serje IV i VI [1]).

TABLICA II.

Plan doświadczenia (nawożenie).

<table>
<tr><th>Serje</th><th>Nr. Nr. wazonów</th><th colspan="2">K_2O</th><th colspan="2">N</th><th colspan="2">P_2O_5</th></tr>
<tr><td>I.</td><td>1, 2, 3, 4, 5, 6, — obsiane i 7 nieobsiany</td><td rowspan="8">0·6 g. K_2O na wazon</td><td rowspan="4">jako KNO_3</td><td rowspan="6">1 g. N na wazon</td><td rowspan="4">częściowo jako KNO_3 reszta jako NH_4NO_3</td><td colspan="2">bez P_2O_5</td></tr>
<tr><td>II.</td><td>8, 9, 10, 11, 12, 13 — obsiane i 14 nieobsiany</td><td>0·5 g. P_2O_5</td><td rowspan="5">W postaci mączki fosforytowej</td></tr>
<tr><td>III.</td><td>15, 16, 17, 18, 19, 20 — obsiane i 21 nieobsiany</td><td>1 g. P_2O_5</td></tr>
<tr><td>IV.</td><td>43, 44, 45, 46 — obsiane i 47 nieobsiany</td><td>2 g. P_2O_5</td></tr>
<tr><td>V.</td><td>36, 37, 38, 39, 40 — obsiane i 41 nieobsiany</td><td rowspan="2">jako K_2SO_4</td><td rowspan="2">jako $(NH_4)_2SO_4$</td><td>0·5 g. P_2O_5</td></tr>
<tr><td>VI.</td><td>48, 49, 50, 51 — obsiane i 52 nieobsiany</td><td>1 g. P_2O_5</td></tr>
<tr><td>VII.</td><td>22, 23, 24, 25, 26, 27 — obsiane i 28 nieobsiany</td><td rowspan="2">jako KNO_3</td><td rowspan="2" colspan="2">częściowo jako KNO_3 — reszta jako NH_4NO_3</td><td>0·5 g. P_2O_5</td><td>w postaci precypitatu</td></tr>
<tr><td>VIII.</td><td>29, 30, 31, 32, 33, 34 — obsiane i 35 nieobsiany</td><td>0·5 g. P_2O_5</td><td>w postaci tomasyny</td></tr>
</table>

[1]) Poczuwam się do miłego obowiązku złożenia na tem miejscu serdecznego podziękowania p. Inż. Helenie Sowińskiej za łaskawe pozwolenie skorzystania z wyników jej doświadczenia.

Tablica II. przedstawia szczegółowy plan doświadczenia. Musimy tu nadmienić iż serja V. składała się z 5 wazonów obsianych i jednego nieobsianego, a serje IV i VI z 4 wazonów obsianych i jednego nieobsianego.

Rośliny wzeszły jednocześnie we wszystkich wazonach 26. IV. Przez pierwszy miesiąc ich rozwoju utrzymywano w wazonach wilgotność, odpowiadającą 60% całkowitego nasycenia. Rośliny wszystkich seryj rozwijały się początkowo zupełnie normalnie. W późniejszym okresie rozwoju zaobserwowano we wszystkich bez wyjątku wazonach objawy schorzenia roślin, uwidaczniające się żółknięciem czubków liści i zwijaniem się blaszek liściowych. Wtedy podniesiono w wazonach wilgotność do 80% całkowitego nasycenia. Ten środek zaradczy był widocznie trafny, bowiem po paru już dniach objawy schorzenia znikły i odtad do samego końca okresu wegetacyjnego rośliny rozwijały się zupełnie normalnie.

Już w drugiej połowie maja można było zauważyć, że rośliny pierwszej serji (I. — bez P_2O_5) były słabsze od roślin pozostałych seryj.

Natomiast trudno było dopatrzeć się różnicy pomiędzy pozostałemi serjami: rośliny zasilone mączką fosforytową rozwijały się nie gorzej od roślin zasilonych precypitatem lub tomasyną, a raczej można było powiedzieć iż rośliny III serji (1 g P_2O_5 w postaci fosforytu) pod względem ilości masy nadziemnej stały na pierwszem miejscu. W późniejszych okresach rozwoju zaznaczała się tylko coraz silniej różnica między wazonami serji I (bez P_2O_5), a wszystkiemi pozostałemi, bez względu na to jakie nałożenie fosforowe one otrzymały. Widać to wyraźnie na fotografjach z dnia 15. VII. (81-y dzień wegetacji) [1]).

Plony później w zupełności potwierdziły ten wzajemny stosunek seryj do siebie zaobserwowany już podczas wzrostu.

Cały okres wegetacyjny, (licząc od dnia wzejścia) trwał 106 dni, bowiem zbiór plonów uskuteczniono w dniu 10. VIII.

Tablica III. podaje zestawienie plonu ziarna i słomy po wysuszeniu ich na powietrzu. W serji II. plonu wazonu Nr. 9. nie uwzględniono, ponieważ wazon ten został uszkodzony jeszcze na początku okresu wegetacyjnego przez strącenie go z wózka.

Dla ułatwienia przeglądu tablicy IV. podaję zestawienie średnich plonów ziarna i słomy z jednego wazonu wyrażonych zarówno w liczbach bezwzględnych, jako też w procentach średnich plonów serji VIII (K, N — obojętne; 0·5 g P_2O_5 w postaci tomasyny).

Porównując ze sobą liczby podane w drugiej kolumnie tej tablicy widzimy, iż przy równych dawkach P_2O_5 i nawożeniu K, N- fizjologicznie obojętnem wazony zasilone mączką fosforytową (serja II) dały nieco niższy średni

---

[1]) Panu Dr. W. Płoskiemu za łaskawe fotografowanie roślin składam na tem miejscu serdeczne podziękowanie.



K, N-obojętne bez P_2O_5	K, N-obojętne fosforyt 0·5 g P_2O_5	K, N-kwaśne fostoryt 0·5 g P_2O_5	K, N-obojętne fosforyt 1 g P_2O_5



K, N-obojętne bez P_2O_5	K, N-obojętne fosforyt 0·5 g P_2O_5	K, N-obojętne fosforyt 1 g P_2O_5	K, N-obojętne precypitat 0·5 g P_2O_5	K, N-obojętne tomasyna 0·5 g P_2O_5

TABLICA III.

Plony po wysuszeniu na powietrzu.

Serja	Nawożenie (na 1 wazon)	Nr. wazonu	Ziarno: bezwzględny plon g.	Ziarno: Średnio na wazon (16 roślin) g.	Słoma: bezwzględny plon g.	Słoma: Średnio na wazon (16 roślin) g.	Masa nadziemna: bezwzględny plon g.	Masa nadziemna: Średnio na wazon (16 roślin) g.
I.	bez P_2O_5 K, N-fizjologicznie obojętne	1	11·85	11·24 ∓ 0·328	27·49	27·50 ∓ 0·487	39·34	38·73 ∓ 0·586
		2	10·57		27·38		37·95	
		3	10·18		28·88		39·06	
		4	12·38		28·84		41·22	
		5	11·19		26·20		37·39	
		6	11·26		26·19		37·45	
II.	fosforyt 0·5 g P_2O_5 K, N-fizjologicznie obojętne	8	30·70	30·21 ∓ 0·663	42·45	42·24 ∓ 0·644	73·15	72·45 ∓ 0·924
		10	31·65		44·18		75·83	
		11	28·06		41·76		69·82	
		12	31·29		42·61		73·90	
		13	29·36		40·21		69·57	
III.	fosforyt 1 g P_2O_5 K, N-fizjologicznie obojętne	15	34·23	32·35 ∓ 0·467	44·40	44·39 ∓ 0·355	78·63	76·74 ∓ 0·586
		16	32 85		43·83		76·68	
		17	31·11		43·80		74·91	
		18	32·16		44·11		76·27	
		19	32·47		44·09		76·56	
		20	31·26		46·11		77·37	
IV.	fosforyt 2 g P_2O_5 K, N-fizjologicznie obojętne	43	35·62 (28·94)[1]	35·29 ∓ 0·240	48·01 (39·01)	46·22 ∓ 0·750	83·62 (67·95)	81·51 ∓ 0·787
		44	34·59 (28·11)		45·17 (36·70)		79·76 (64·81)	
		45	35·59 (28·92)		44·81 (36·41)		80·40 (65·33)	
		46	35·35 (28·72)		46·90 (38·11)		82·25 (66·85)	
V.	fosforyt 0·5 g P_2O_5 K, N-fizjologicznie kwaśne	36	32·41	31·98 ∓ 0·774	44·11	43·69 ∓ 0·702	76·82	75·67 ∓ 1·044
		37	34·58		45·12		79·70	
		38	31·56		44·29		75·85	
		39	31·52		43·59		75·11	
		40	29·82		44·06		70·88	
VI.	fosforyt 1 g P_2O_5 K, N-fizjologicznie kwaśne	48	37·55 (30·51)	37·49 ∓ 0·374	51 96 (42·22)	50·92 ∓ 0·716	89·51 (72·73)	88·41 ∓ 0·808
		49	38·19 (31·03)		51·07 (41·50)		89·26 (72·53)	
		50	37·77 (30·69)		51·80 (42·09)		89·57 (72·78)	
		51	36·44 (29·61)		48 85 (39·69)		85·29 (69·30)	
VII.	$CaHPO_4 2H_2O$ 0·5 g P_2O_5 K, N-fizjologicznie obojętne	22	30·34	30·72 ∓ 0·289	45·59	44·75 ∓ 0·329	75·93	75·47 ∓ 0·437
		23	30·52		43·27		73·79	
		24	31·30		44·84		76·14	
		25	29·86		44·80		74·66	
		26	30·48		44·67		75·15	
		27	31·81		45·33		77·14	
VIII.	tomasyna 0·5 g P_2O_5 K, N-fizjologicznie obojętne	29	32·32	32·39 ∓ 0·292	42·41	42·38 ∓ 0·497	74·73	74·78 ∓ 0·576
		30	32·48		42·36		74·84	
		31	32·83		42·82		75·65	
		32	31·08		40·87		71·95	
		33	32·47		41·45		73·92	
		34	33·19		44·40		77·59	

[1]) Liczby ujęte w nawiasy podają rzeczywiste plony zebrane z poszczególnych wazonów seryj IV i VI (13 roślin).

TABLICA IV.

Średnie plony po wysuszeniu na powietrzu.

Serje	Nawożenie (na 1 wazon)	Ziarno		Słoma		Masa nadziemna	
		Średni plon z wazonu g.	w % % średniego plonu serji VIII	Średni plon z wazonu g.	w % % średniego plonu serji VIII	Średni plon z wazonu g.	w % % średniego plonu serji VIII
I.	bez P_2O_5 K, N-fizjologicznie obojętne	11·24	35 [1]	27·50	65	38·74	52
II.	fosforyt 0·5 g. P_2O_5 K, N-fizjol. obojętne	30 21	93	42·24	100	72·45	97
III.	fosforyt 1 g. P_2O_5 K, N-fizjol. obojętne	32·35	100	44·39	105	76·74	103
IV.	fosforyt 2 g. P_2O_5 K, N-fizjol. obojętne	35·20	109	46·24	109	81·44	109
V.	fosforyt 0·5 g. P_2O_5 K, N-fizjol. kwaśne	31·98	99	43·69	103	75·67	101
VI.	fosforyt 1 g. P_2O_5 K, N-fizjol. kwaśne	37·50	116	50·91	120	88·41	118
VII.	precypitat 0·5 g. P_2O_5 K, N-fizjol. obojętne	30·72	95	44·75	106	75·47	101
VIII.	tomasyna 0·5 g. P_2O_5 K, N-fizjol. obojętne	32·39	100	42·38	100	74·78	100

plon ziarna aniżeli wazony zasilone tomasyną, wynosił on bowiem 93% plonu otrzymanego na tomasynie. Z drugiej strony prawie nie ustępowały one wazonom zasilonym precypitatem w których plon ziarna wyraził się liczbą względną 95%. W porównaniu natomiast z I serją, która nie otrzymała żadnego nawożenia fosforowego plon ziarna zebrany z wazonów zasilonych mączką fosforytową (II serja — 0·5 *g* P_2O_5) był prawie trzykrotnie wyższy (ściśle 2·7 razy wyższy). Widzimy dalej, iż stopniowe podnoszenie dawek mączki fosforytowej (serje II, III i IV) przy nawożeniu potasowo-azotowem fizjologicznie obojętnem stopniowo podnosiło plony ziarna (93%, 100%, 109%) i to w ten sposób, że podwójna dawka mączki fosforytowej (serja III) dorównywała działaniu tomasyny (100%) a poczwórna dawka (serja IV) wyraźnie je przewyższała (109%).

Zastąpienie fizjologicznie obojętnego nawożenia potasowo-azotowego przez fizjologicznie kwaśne również pociągało za sobą zwyżkę plonów ziarna.

---

[1]) Plony wyrażone w % serji VIII (kolumny 2, 4 i 6) podane zostały, dla przejrzystości obrazu, po zaokrągleniu, w liczbach całkowitych.

Albowiem pojedyncza dawka mączki fosforytowej (serja V) już prawie nie ustępowała w swojem działaniu tomasynie, gdyż plon wyraził się liczbą 99%; podwojenie zaś dawki mączki jeszcze znacznie podniosło plony (serja VI). Wogóle wazony tej serji (VI) dały najwyższy plon ziarna, stanowiący 116% plonu zebranego z wazonów zasilonych tomasyną.

Rozpatrując dalej tablicę IV. widzimy iż ogólny efekt nawożenia fosforowego a więc także i fosforytowego daleko słabiej ujawnił się w plonach słomy niż w plonach ziarna. Tak n. p. średni plon słomy z wazonu serji II. (fosforyt — 0·5 *g* P_2O_5) przewyższał tylko 1·5 razy średni plon zebrany z wazonów serji bezfosforowej.

Z liczb podanych w kolumnie czwartej wynika nadto, że stopniowe zwiększanie dawek mączki fosforytowej, oraz zastąpienie fizjologicznie obojętnych soli K i N przez sole fizjologicznie kwaśne wpływało na wysokość plonu słomy w sposób zupełnie analogiczny, jak na wysokość plonu ziarna Działanie tomasyny było tu jednak stosunkowo słabsze, gdyż przy równej dawce P_2O_5 i takiem samem nawożeniu K, N prawie nie przewyższało działania mączki fosforytowej (serja II — 100%); zaś wszystkie pozostałe serje zasilone mączką fosforytową (a także i serja precypitatowa) dały wyższe plony słomy od plonów otrzymanych na tomasynie.

O przyswajalności kwasu fosforowego w badanym fosforycie można sądzić na podstawie zawartości P_2O_5 w plonach.

Przygotowanie ziarna i słomy do analiz było następujące: ziarna, względnie słomę, pochodzące z równoległych wazonów tej samej serji zmieszano i zmielono na mąkę, starając się przytem produkty mielenia zbierać możliwie ilościowo. Nie można było jednak całej ilości mielonych materjałów zamienić na miałką mąkę, gdyż zawsze drobna część ziarna lub słomy pozostawała w młynku niezmielona. Te niezmielone części zbierano oddzielnie i ważono jako „zmiotki".

Procentową zawartość P_2O_5 w badanych materjałach oznaczano w sposób następujący: próbki badanych substancyj (mąka ziarn od 0·5 — 1 *g*; a mąka ze słomy od 4—5 *g*) spalano metodą Neumanna[1]), rozcieńczano wodą i z otrzymanego roztworu strącano osad przy pomocy mieszanki magnezowej. Po 24 godzinach osad odsączano, rozpuszczano w 25 cm^3 HNO_3 o cięż. wł. 1·15—1·16, dodawano 0·5 cm^3 stęż. H_2SO_4 i w tak przygotowanym roztworze oznaczano P_2O_5 metodą Lorenz'a[2]). Analizując ziarno oznaczano osobno % zawartość P_2O_5 w mące czystej i osobno w „zmiotkach". W słomie oznaczano P_2O_5 tylko w mące czystej, przyjmując że zmiotki zawierały taki sam procent P_2O_5 jak i czysta „mąka". Wyniki analiz zawartości P_2O_5 w ziarnie i słomie podaję poniżej w % suchej masy. Tę ostatnią oznaczano

[1]) Neumann A. Ztschr. f. physiol. Ch. **37**, 115, 1903.

[2]) Neubauer H. i Lücker F., Ztschr. f. analyt. Chemie, **51**, 161, 1912.

susząc próbki czystej mąki z ziarna i ze słomy w suszarce próżniowej przy 70° *C.* W zmiotkach z ziarna i ze słomy suchej masy nie oznaczano, przyjmując, że zawierały one tyleż wilgoci, jak i odpowiadające im próbki czystej mąki.

TABLICA V.

Średnia sucha masa plonów.

Serja	Nawożenie (na 1 wazon)	Ziarno		Słoma		Masa nadziemna	
		Średnio z wazonu (16 roślin) g.	w % % plonu serji VIII	Średnio z wazonu (16 roślin) g.	w % % plonu serji VIII	Średnio z wazonu (16 roślin) g.	w % % plonu serji VIII
I.	bez P_2O_5 *K, N*- fizjologicznie obojętne	9·92	34[1])	23·82	63	33·74	50
II.	0·5 g. P_2O_5 jako fosforyt *K, N* - fizjol. obojętne	27·22	93	37·89	100	65·12	97
III.	1 g. P_2O_5 jako fosforyt *K, N*-fizjologicznie obojętne	28·72	98	38·96	103	67·68	101
IV.	2 g. P_2O_5 jako fosforyt *K, N* - fizjologicznie obojętne	31·75	108	41·54	110	73·30	109
V.	0·5 g. P_2O_5 jako fosforyt *K, N* - fizjologicznie kwaśne	28·465	97	38·85	103	67·31	100
VI.	1 g. P_2O_5 jako fosforyt *K, N* - fizjologicznie kwaśne	33·82	115	45·68	121	79·50	118
VII.	0·5 g. P_2O_5 jako $CaHPO_4$ *K, N*- fizjologicznie obojętne	27·75	95	39·91	105	67·66	101
VIII.	0·5 g. P_2O_5 jako tomasyna *K, N*-fizjologicznie obojętne	29·32	100	37·86	100	67·18	100

W tablicy V. podane są bezwzględne ilości suchej masy ziarna i słomy, przypadające średnio na wazon, jako też ich % stosunek do średniej suchej masy plonów, przypadającej na 1 wazon serji nawiezionej tomasyną (serja VIII). Z liczb tej tablicy wynika, iż przeciętne suche masy plonów ziarna i słomy, zebrane z wazonów każdej serji, różniły się od siebie w taki sam sposób jak i omówione już uprzednio plony wysuszone na powietrzu. Wnioski wypowiedziane wtedy co do zależności wysokości plonów od różnych rodzaji nawozów fosforowych, stopniowania dawek mączki fosforytowej, oraz wpływu fizjologicznie kwaśnego nawożenia potasowo-azotowego, dadzą się z zupełną dokładnością zastosować i do plonów suchej masy. Dlatego też nie będziemy ich na tem miejscu powtarzać.

---

[1]) Liczby w kolumnach 2, 4 i 6 zaokrąglono do liczb całkowitych.

TABLICA VI.

Zawartość P_2O_5 w plonach.

Serje	Nawożenie (na 1 wazon) i ilość wazonów w serji	Ziarno — mąka czysta: Sucha masa średnio z wazonu (16 roślin) g.	Ziarno — mąka czysta: P_2O_5 w % suchej masy	Ziarno — zmiotki: Sucha masa średnio z wazonu (16 roślin) g.	Ziarno — zmiotki: P_2O_5 w % suchej masy	Ziarno — mąka + zmiotki: Ilość P_2O_5 średnio na 1 wazon (16 roślin) mg.	Słoma: Sucha masa średnio z wazonu (16 roślin) g.	Słoma: P_2O_5 w % suchej masy	Słoma: Ilość P_2O_5 średnio na 1 wazon (16 roślin) mg.	Masa nadziemna: Ilość P_2O_5 średnio na 1 wazon (16 roślin) mg.
I.	bez P_2O_5 K, N-fizjologicznie obojętne	9·47	0·587	0·45	0·550	58·1	23·82	0·079	18·8	76·9
II.	0·5 g. P_2O_5 jako fosforyt K, N-fizjol. obojętne	26·55	0·751	0·67	0·651	203·8	37·89	0·052	19·7	223·5
III.	1 g. P_2O_5 jako fosforyt K, N-fizjol. obojętne	26·93	0·855	1·79	0·672	242·3	38·96	0·054	21·0	263·3
IV.	2 g. P_2O_5 jako fosforyt K, N-fizjol. obojętne	30·11	0·931	1·64	0·630	290·6	41·54	0·051	21·3	311·9
V.	0·5 g. P_2O_5 jako fosforyt K, N-fizjol. kwaśne	25·41	0·840	3·05	0·738	235·9	38·85	0·065	25·2	261·1
VI.	1 g. P_2O_5 jako fosforyt K, N-fizjol. kwaśne	32·36	0·945	1·45	0·800	317·4	45·68	0·057	26·0	343·4
VII.	0·5 g. P_2O_5 jako $CaHPO_4$ K, N-fizjol. obojętne	25·58	0·815	2·17	0·647	222·5	39·91	0·045	18·0	240·5
VIII	0·5 g. P_2O_5 jako tomasyna K, N-fizjologicznie obojętne	27·70	0·803	1·62	0·616	232·4	37·86	0·048	18·1	250·5

Wyniki oznaczeń zawartości P_2O_5 w plonach podane są w tablicy VI., w której obok procentowej zawartości P_2O_5 w ziarnie i słomie, obliczonej z dwóch zgodnych oznaczeń, podane są także ilości P_2O_5 (w *mg*) jakie się znajdowały w średnich plonach ziarna, słomy i całej masy nadziemnej z jednego wazonu.

Rozpatrując liczby podające % zawartość P_2O_5 w ziarnach widzimy, że zmieniała się ona naogół równolegle do wysokości plonów. A więc ziarna serji I (bez P_2O_5) były najuboższe w P_2O_5 (0·587%); w ziarnie serji II zawartość tego składnika była wyraźnie wyższa (0·751%); jeszcze więcej zawierały go ziarna serji III, V, VII (precypitat) i VIII (tomasyna) (od 0·803 do 0·855%), najwięcej zaś — ziarna serji IV i VI (0·931% i 0·945%). Tak więc ziarna zebrane z wazonów nawiezionych poczwórną dawką mączki fosforytowej łącznie z nawożeniem K, N fizjologicznie obojętnem, oraz podwójną

dawką mączki łącznie z nawożeniem *K*, *N* fizjologicznie kwaśnem zawierały najwyższy % P_2O_5.

Zupełnie inny obraz dają nam liczby, wyrażające % zawartość P_2O_5 w słomie. Jeżeli bowiem pominiemy nieco odbiegający wynik znaleziony dla serji V to możemy powiedzieć, że im łatwiej dostępnem (w zwykłem tego słowa znaczeniu) źródłem fosforu rozporządzały rośliny, tem % zawartość P_2O_5 w słomie była niższa. A mianowicie w słomie z wazonów nawiezionych tomasyną lub precypitatem (serje VIII i VII) wynosiła ona 0·045—0·048%; w słomie z wazonów nawiezionych mączką fosforytową wahała się od 0·051 do 0·057%, w słomie zaś z wazonów bezfosforowych (serja I) wynosiła już 0·079%.

W tablicy VI podane są też ogólne ilości P_2O_5 znajdujące się w plonach masy nadziemnej roślin a obliczone na 1 wazon. I tym razem dla

TABLICA VII.

Wykorzystanie P_2O_5, zawartego w nawozach fosforowych.

Serje	Rodzaj nawożenia	Ilość P_2O_5 wprowadzona do ziemi na 1 wazon mg.	Ilość P_2O_5 w średnim plonie masy nadziemnej z 1 wazonu mg.	Zawartość P_2O_5 w średnim plonie masy nadziemnej z 1 wazonu w liczbach stosunkowych	Nadwyżka P_2O_5 w porównaniu z zawartością w średnim plonie z wazonu serji I mg.	Nadwyżki P_2O_5 w % % nadwyżki serji VIII.	% %-we wyzyskanie P_2O_5 dostarczonego w nawozie
I.	*K*, *N*-fizjologicznie obojętne	bez P_2O_5	76·9	1	—	—	—
II.	fosforyt *K*, *N*-fizjol. obojętne	500	223·5	2·91	146·6	84[1])	29·3
III.	fosforyt *K*, *N*-fizjol. obojętne	1000	263·3	3·42	186·4	107	18·6
IV.	fosforyt *K*, *N*-fizjol. obojętne	2000	311·9	4·06	235·0	135	11·7
V.	fosforyt *K*, *N*-fizjol. kwaśne	500	261·1	3·39	184·2	106	36·8
VI.	fosforyt *K*, *N*-fizjol. kwaśne	1000	343·4	4·46	266·5	154	26·6
VII.	precypitat *K*, *N*-fizjol. obojętne	500	240·5	3·13	163·6	94	32·7
VIII.	tomasyna *K*, *N*-fizjol. obojętne	500	250·5	3·25	173·6	100	34·7

[1]) Liczby tej kolumny zaokrąglono do liczb całkowitych.

TABLICA VI.

Zawartość P_2O_5 w plonach.

Serje	Nawożenie (na 1 wazon) i ilość wazonów w serji	Ziarno: mąka czysta — Sucha masa średnio z wazonu (16 roślin) g.	Ziarno: mąka czysta — P_2O_5 w % suchej masy	Ziarno: zmiotki — Sucha masa średnio z wazonu (16 roślin) g.	Ziarno: zmiotki — P_2O_5 w % suchej masy	Ziarno: mąka + zmiotki — Ilość P_2O_5 średnio na 1 wazon (16 roślin) mg.	Słoma — Sucha masa średnio z wazonu (16 roślin) g.	Słoma — P_2O_5 w % suchej masy	Słoma — Ilość P_2O_5 średnio na 1 wazon (16 roślin) mg.	Masa nadziemna — Ilość P_2O_5 średnio na 1 wazon (16 roślin) mg.
I.	bez P_2O_5 K, N-fizjologicznie obojętne	9·47	0·587	0·45	0·550	58·1	23·82	0·079	18·8	76·9
II.	0·5 g. P_2O_5 jako fosforyt K, N-fizjol. obojętne	26·55	0·751	0·67	0·651	203·8	37·89	0·052	19·7	223·5
III.	1 g. P_2O_5 jako fosforyt K, N-fizjol. obojętne	26·93	0·855	1·79	0·672	242·3	38·96	0·054	21·0	263·3
IV.	2 g. P_2O_5 jako fosforyt K, N-fizjol. obojętne	30·11	0·931	1·64	0·630	290·6	41·54	0·051	21·3	311·9
V.	0·5 g. P_2O_5 jako fosforyt K, N-fizjol. kwaśne	25·41	0·840	3·05	0·738	235·9	38·85	0·065	25·2	261·1
VI.	1 g. P_2O_5 jako fosforyt K, N-fizjol. kwaśne	32·36	0·945	1·45	0·800	317·4	45·68	0·057	26·0	343·4
VII.	0·5 g. P_2O_5 jako $CaHPO_4$ K, N-fizjol. obojętne	25·58	0·815	2·17	0·647	222·5	39·91	0·045	18·0	240·5
VIII	0·5 g. P_2O_5 jako tomasyna K, N-fizjologicznie obojętne	27·70	0·803	1·62	0·616	232·4	37·86	0·048	18·1	250·5

Wyniki oznaczeń zawartości P_2O_5 w plonach podane są w tablicy VI., w której obok procentowej zawartości P_2O_5 w ziarnie i słomie, obliczonej z dwóch zgodnych oznaczeń, podane są także ilości P_2O_5 (w *mg*) jakie się znajdowały w średnich plonach ziarna, słomy i całej masy nadziemnej z jednego wazonu.

Rozpatrując liczby podające % zawartość P_2O_5 w ziarnach widzimy, że zmieniała się ona naogół równolegle do wysokości plonów. A więc ziarna serji I (bez P_2O_5) były najuboższe w P_2O_5 (0·587%); w ziarnie serji II zawartość tego składnika była wyraźnie wyższa (0·751%); jeszcze więcej zawierały go ziarna serji III, V, VII (precypitat) i VIII (tomasyna) (od 0·803 do 0·855%), najwięcej zaś — ziarna serji IV i VI (0·931% i 0·945%). Tak więc ziarna zebrane z wazonów nawiezionych poczwórną dawką mączki fosforytowej łącznie z nawożeniem K, N fizjologicznie obojętnem, oraz podwójną

dawką mączki łącznie z nawożeniem *K*, *N* fizjologicznie kwaśnem zawierały najwyższy % P_2O_5.

Zupełnie inny obraz dają nam liczby, wyrażające % zawartość P_2O_5 w słomie. Jeżeli bowiem pominiemy nieco odbiegający wynik znaleziony dla serji V to możemy powiedzieć, że im łatwiej dostępnem (w zwykłem tego słowa znaczeniu) źródłem fosforu rozporządzały rośliny, tem % zawartość P_2O_5 w słomie była niższa. A mianowicie w słomie z wazonów nawiezionych tomasyną lub precypitatem (serje VIII i VII) wynosiła ona 0·045—0·048%; w słomie z wazonów nawiezionych mączką fosforytową wahała się od 0·051 do 0·057%, w słomie zaś z wazonów bezfosforowych (serja I) wynosiła już 0·079%.

W tablicy VI podane są też ogólne ilości P_2O_5 znajdujące się w plonach masy nadziemnej roślin a obliczone na 1 wazon. I tym razem dla

TABLICA VII.

Wykorzystanie P_2O_5, zawartego w nawozach fosforowych.

Serje	Rodzaj nawożenia	Ilość P_2O_5 wprowadzona do ziemi na 1 wazon mg.	Ilość P_2O_5 w średnim plonie masy nadziemnej z 1 wazonu mg.	Zawartość P_2O_5 w średnim plonie masy nadziemnej z 1 wazonu w liczbach stosunkowych	Nadwyżka P_2O_5 w porównaniu z zawartością w średnim plonie z wazonu serji I mg.	Nadwyżki P_2O_5 w % % nadwyżki serji VIII.	% %-we wyzyskanie P_2O_5 dostarczonego w nawozie
I.	*K*, *N*-fizjologicznie obojętne	bez P_2O_5	76·9	1	—	—	—
II.	fosforyt *K*, *N*-fizjol. obojętne	500	223·5	2·91	146·6	84 [1])	29·3
III.	fosforyt *K*, *N*-fizjol. obojętne	1000	263·3	3·42	186·4	107	18·6
IV.	fosforyt *K*, *N*-fizjol. obojętne	2000	311·9	4·06	235·0	135	11·7
V.	fosforyt *K*, *N*-fizjol. kwaśne	500	261·1	3·39	184·2	106	36·8
VI.	fosforyt *K*, *N*-fizjol. kwaśne	1000	343·4	4·46	266·5	154	26·6
VII.	precypitat *K*, *N*-fizjol. obojętne	500	240·5	3·13	163·6	94	32·7
VIII.	tomasyna *K*, *N*-fizjol. obojętne	500	250·5	3·25	173·6	100	34·7

[1]) Liczby tej kolumny zaokrąglono do liczb całkowitych.

łatwości orjentowania się w stosunkach, zachodzących w tym względzie pomiędzy różnemi serjami podajemy to w osobnem zestawieniu, w którem (tablica VII) obok rodzaji nawożenia i ilości P_2O_5 wprowadzanych z nawozami fosforowemi, jakoteż zawartości P_2O_5 w średnich plonach masy nadziemnej, podaję nadwyżki tych zawartości ponad zawartość w plonach I serji (bez P_2O_5) i to zarówno w liczbach bezwzględnych jakoteż procentach nadwyżki serji VIII. (tomasyna — 0·5 g P_2O_5) wreszcie w ostatniej kolumnie tej tablicy podaję % wyzyskanie P_2O_5 dodanego w nawozach fosforowych.

Z liczb kolumny 3-ej widzimy, iż zawartość P_2O_5 w średnich plonach z jednego wazonu w serjach, które otrzymały nawożenie fosforowe, była 2·91— do 4·06 razy wyższa niż w serji bezfosforowej. Porównawszy dane odnoszące się do serji VIII, VII i II widzimy dalej, że przy jednakowych dawkach P_2O_5 i tem samem nawożeniu *K*, *N* — rośliny wyhodowane na tomasynie zawierały nieco więcej P_2O_5 od roślin wyhodowanych na precypitacie, te zaś znów nieco więcej od roślin zasilonych mączką fosforytową, bowiem ilości P_2O_5 zawarte w plonach tych seryj mają się do siebie jak: 3·25:3·13:2·91. Podwyższenie dawki mączki fosforytowej pociągało za sobą zwiększenie się ilości P_2O_5 w plonach dając stosunek:

2·91	3·42	4·06
(serja II — 0·5 g P_2O_5)	(s. III — 1 g P_2O_5)	(s. IV. — 2 g P_2O_5)

a ten sam skutek miało również zastąpienie nawożenia potasowo azotowego fizjologicznie obojętnego przez fizjol. kwaśne przy zachowaniu tych samych dawek mączki, stosunek był bowiem następujący:

2·91	:	3·39	i	3·42	:	4·46
serja II.		serja V.		serja III.		serja IV.

W rezultacie plony z wszystkich seryj zasilonych mączką fosforytową, z wyjątkiem wspomnianej już serji II. (pojedyncza dawka mączki), zawierały więcej P_2O_5 od plonu serji zasilonej tomasyną (serja VIII) a przewyżki te w plonach seryj IV i VI dochodziły odpowiednio do 61·40 i 92·9 mg P_2O_5 na wazon. Stosunki te tembardziej są godne uwagi, że, jak o tem się niżej przekonamy odczyn wyciągów wodnych (kwasowość czynna) z pierwotnej ziemi oraz z próbek pobranych w dniu sprzętu z wazonów obsianych, które otrzymały nawożenie *K*, *N* fizjologicznie obojętne (serje I do IV, oraz VII i VIII por. tablica VIII) był prawie zupełnie obojętny (p_H 6·0—6·6). Po dodaniu roztworów soli *K*, *N* kwasowość czynna ziemi wprawdzie się podniosła (o czem za chwilę będzie mowa) lecz musiało to być tylko zjawiskiem przejściowem; rośliny bowiem musiały dosyć energicznie przeciwdziałać zakwaszaniu się środowiska, skoro p_H próbek ziemi z wazonów obsianych w dniu sprzętu nie tylko dorównywały odczynowi ziemi pierwotnej, lecz wyraźnie przesunęły go ku granicy zupełnej obojętności.

W i d z i m y w i ę c, ż e n a w e t p r z y t e j, n i e z m i e r n i e n i s k i e j c z y n n e j k w a s o w o ś c i g l e b y r o ś l i n y m o g ł y b a r d z o d o b r z e

korzystać z P_2O_5 surowej mączki fosforytowej, która przecież uchodzi na ogół za trudno dostępne źródło fosforu.

Ziemia wazonów zasilonych nawożeniem K, N fizjologicznie kwaśnem, miała w chwili sprzętu nieco wyższą kwasowość czynną (serja V — p_H 4·9; serja VI — p_H 5·3) i to nam tłomaczy dlaczego rośliny tych seryj rozwinęły się silniej i pobrały więcej P_2O_5 od roślin odpowiadających im seryj (II i III) lecz mających nawożenie K, N fizjologicznie obojętne.

Jeżeli przyjmiemy, iż rośliny wszystkich seryj, które otrzymały nawożenie K, N fizjologicznie obojętne, pobrały z ziemi tyleż P_2O_5 co rośliny I serji (bez nawozu fosforowego) t. j. średnio 76·85 mg P_2O_5 na wazon, to podane w tablicy VII nadwyżki P_2O_5 w plonach tych seryj (II, III, IV, VII, VIII) musiały być pobrane z dodanych nawozów fosforowych. Założenie to nie da się z zupełną ścisłością zastosować tylko do wazonów seryj V i VI, które otrzymały nawożenie K, N fizjologicznie kwaśne, bowiem w tych warunkach rośliny przypuszczalnie mogły trochę więcej wyciągnąć fosforu z ziemi. Liczby umieszczone w kolumnie 6-ej podają procentowy stosunek tych nadwyżek do ilości P_2O_5 wprowadzonych do ziemi pod postacią nawozów fosforowych, czyli innemi słowy — stopień przyswajalności P_2O_5 odpowiadający danej kombinacji nawozowej. Porównując ze sobą liczby odnoszące się do seryj II, VII i VIII widzimy, że przyswajalność P_2O_5 zawartego w mączce fosforytowej, precypitacie i tomasynie (ceteris paribus) wynosiła odpowiednio 29·35, 32·72, i 34·71%. I z tego więc punktu widzenia mączka fosforytowa zdaje się prawie nie ustępować nawet tak stosunkowo łatwo dostępnym dla roślin nawozom fosforowym jak precypitat i tomasyna. Zastąpienie fizjologicznie obojętnych soli K i N przez sole fizjologicznie kwaśne znacznie tę przyswajalność podnosi, widzimy bowiem, iż dla serji V wynosi ona 36·54%. Liczba ta jest zapewne trochę za wysoka gdyż wobec nawożenia K, N fizjologicznie kwaśnego prawdopodobnie rośliny były w stanie pobrać z ziemi więcej P_2O_5 od roślin serji I (bez P_2O_5).

Wazony nie obsiane, jak wspomniano wyżej miały służyć do zbadania odczynu ziemi i zmian w nim zachodzących pod wpływem roślin przez porównywanie odczynu ziemi wazonów nieobsianych i obsianych. W 18-ym dniu wegetacji z wazonów nieobsianych w każdej serji wzięto po dwie próbki i zbadano odczyn ziemi. Rezultaty tych oznaczeń zestawione są w tablicy VIII.

Rozpatrując wyniki zestawione w tej tablicy widzimy, iż dodanie odpowiednich nawozów azotowo-potasowych i fosforowych do ziemi bez współudziału roślin przyczyniło się do spotęgowania kwasoty tej ziemi, szczególniej t. zw. kwasoty czynnej (wyciąg wodny ziemi). Trzeba przypuszczać iż do tego przyczyniały się do pewnego stopnia także drobnoustroje.

Po zebraniu plonów zbadano odczyn ziemi we wszystkich wazonach. Z każdej serji wzięto do oznaczenia ziemię z 4-ch wazonów obsianych

TABLICA VIII.

Odczyn ziemi.

Ziemia użyta do doświadczenia: Wyciąg wodny p_H — 6·1

wyciąg w $^n/_1$ *KCl* p_H — 4·9

Serje	Nr. Nr. wazonów	*pH* wyciągów wodnych: W 18-ym dniu po wzejściu roślin	średn.	*pH* wyciągów wodnych: W dniu sprzętu	średn.	*pH* wyciągów w *KCl*[1]: W 18-ym dniu po wzejściu roślin	średn.	*pH* wyciągów w *KCl*[1]: W dniu sprzętu	średn.
I.	1			6·6	6·6			4·7	4·7
	2			6·4				4·9	
	3			6·7				4·6	
	4			6·6				4·8	
	7 (nieobs.)		5·7		4·4		4·5		4·1
II.	8			6·6	6·6			4·9	4·9
	10			6·5				4·9	
	11			6·6				4·8	
	13			6·6				4·9	
	14 (nieobs.)		5·5		4·8		4·7		4·4
III.	15			6·7	6·6			4·8	4·9
	16			6·6				4·9	
	17			6·7				4·9	
	20			6·6				4·9	
	21 (nieobs.)		5·3		4·8		4·7		4·2
IV.	43			6·5	6·5			5·0	5·0
	44			6·5				4·9	
	45			6·5				5·0	
	46			6·6				5·7(?)	
	47 (nieobs.)		5·5		4·9		5·0		4·7
V.	36			4·9	4·9			4·4	4·4
	37			4·9				4·4	
	38			4·9				4·5	
	39			5·0				4·5	
	41 (nieobs.)		5·0		4·4		4·1		4·0
VI.	48			5·3	5·3			4·5	4·5
	49			5·1				4·5	
	50			5·4				4·4	
	51			5·2				4·6	
	52 (nieobs.)		5·0		4·7		4·8		4·1
VII.	22			6·4	6·4			4·7	4·7
	23			6·4				4·7	
	25			6·5				4·8	
	27			6·4				4·7	
	28 (nieobs.)		5·3		4·5		(?)		4·2
VIII.	29			6·6	6·0			4·8	4·9
	30			6·5				4·9	
	31			6·0				4·9	
	34			6·0				4·9	
	35 (nieobs.)		5·3		4·6		4·8		4·3

y[1]) Prz ustalaniu tych liczb nie uwzględniono błędu powodowanego przez zawartość *KCl* w wyciągu.

i z wazonu nieobsianego. Porównując wyniki oznaczeń p_H dla wazonów nie obsianych w 18 dniu wegetacji, oraz na końcu doświadczenia widzimy, iż kwasowość ziemi w wazonach nieobsianych z biegiem okresu wegetacyjnego tylko potęgowała się, bowiem p_H wyciągu wodnego określane w 18 dniu wegetacji wynosiło 5·0—5·7, na końcu zaś doświadczenia 4·5—5·0 i to bez względu na rodzaj nawożenia azotowo potasowego i fosforowego; p_H zaś wyciągu w $n/1$ HCl badane w 18 dniu wegetacji wahało się w granicach 4·1—4·8, zaś na końcu doświadczenia wynosiło ono 4·0—4·7 (na początku doświadczenia —4·9).

W wazonach obsianych, czyli przy współudziale roślin kwasowość czynna (wyciąg wodny) ziemi tych wazonów nie tylko nie podniosła się lecz nawet dość wyraźnie obniżyła się, bowiem p_H tych wyciągów z ziemi w dniu sprzętu wahało się w granicach 6·0—6·6. Inaczej pod tym względem przedstawiają się tylko wazony obsiane z seryj V i VI (nawożenie azotowo-potasowe fizjologicznie kwaśne). Kwasowość wyciągów wodnych z ziemi tych wazonów zupełnie wyraźnie spotęgowała się, bowiem w dniu sprzętu wahała się w granicach p_H 4·9—5·3 (początkowo 6·1). Dane te pozwalają przypuszczać, iż rośliny oprócz seryj z nawożeniem K, N fizjologicznie kwaśnem (V i VI) z biegiem okresu wegetacyjnego przywróciły p_H czynne ziemi, naruszone w niej przez dodanie nawozów a nawet nieco osłabiły pierwotną kwasowość ziemi, co podnosiliśmy już przy omawianiu stopnia przyswajalności dla roślin w naszem doświadczeniu kwasu fosforowego, zawartego, w badanym fosforycie.

Główne wyniki niniejszej pracy można streścić w następujący sposób:

1. Mączka fosforytowa stosowana w tych samych warunkach co precypitat i tomasyna — mimo prawie zupełnie obojętnego odczynu gleby — działaniem swojem zupełnie dorównywała precypitatowi i bardzo mało tylko ustępowała tomasynie.

2. Nawożenie fosforowe bez względu na rodzaj nawozu podnosiło plony ziarna 2·6—3·3 razy, plony zaś słomy 1·5—1·8 razy.

3. Zwiększanie dawek mączki fosforytowej, oraz zastąpienie nawożenia K, N — fizjologicznie obojętnego przez — fizjologicznie kwaśne podnosiło znacznie plony ziarna, % zawartość w nim P_2O_5, oraz ogólną ilość P_2O_5 w plonach ziarna, a także i plon całej masy nadziemnej.

4. Wymienione pod 3. czynniki w podobny sposób wpływały także i na wysokość plonów słomy. — Słoma z wazonów zasilonych precypitatem i tomasyną miała najniższą, z wazonów zaś bezfosforowych — najwyższą procentową zawartość P_2O_5.

5. Przy równych dawkach P_2O_5 i nawożeniu K, N fizjologicznie obojętnem, %-owe wykorzystanie P_2O_5 z mączki fosforytowej było nie wiele niższe

niż z precypitatu i tomasyny. Natomiast przy nawożeniu *K*, *N* — fizjologicznie kwaśnem było wyraźnie wyższe.

6. Dodanie nawozów podnosiło kwasowość czynną ziemi; rośliny rozwijając się, kwasowość tę potem obniżały. W chwili sprzętu ziemia w wazonach, obsianych o nawożeniu *K*, *N* — fizjologicznie obojętnem była nieco mniej kwaśna, w wazonach zaś o nawożeniu *K*, *N* — fizjologicznie kwaśnem — bardziej kwaśna od ziemi pierwotnej.

Na zakończenie pozwolę sobie złożyć wyrazy serdecznego podziękowania Dyrektorowi Zakładu Chemji Rolniczej Uniw. Jagiell. p. prof. W. Vorbrodtowi i Adjunktowi tegoż Zakładu p. Dr. Z. Koehlerowi za cenne wskazówki i pomoc przy przeprowadzaniu doświadczenia, jakoteż i przy opracowywaniu jego wyników.

Zakład Chemji Rolniczej Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Résumé.

La valeur des phosphates de Niezwiska comme engrais phosphatés.

On a fait des expériences en pots avec de l'avoine afin de résoudre la question de la valeur fertilisante des phosphates de Niezwiska (localité située sur la rive du Dniester dans

Le tableau ci-dessous démontre les résultats obtenus:

	Les engrais employés	Les récoltes relatives des graines	Les quantités relatives de P_2O_5 absorbé	Les quantités de P_2O_5 puisées dans l'engrais en p. c. des quantités introduites
K, *N* physiol. neutre	le phosphate de Niezwiska 0·5 *g* P_3O_5	93	2·91	29·3
	„ „ „ „ 1·0 „ „	100	3·42	18·6
	„ „ „ „ 2·0 „ „	109	4·06	11·7
	le phosphate précipité 0·5 „ „	95	3·13	32·7
	les scories Thomas 0·5 „ „	100	3·25	34·7
	Sans P_2O_5	35	1	—
K, *N* physiol. acide	le phosphate de Niezwiska 0·5 „ „	99	3·39	36·8
	„ „ „ „ 1·0 „ „	116	4·46	26·6

e sud-est de la Pologne). Les phosphates ont été moulus en poudre assez fine pour pouvoir être passée par le tamis no. 100. Cette poudre contenait 25,20% de P_2O_5 et 21,43% de $CaCO_3$. Les pots ont été remplis chacun de 1,5 *kg* de terre argileuse très pauvre en P_2O_5 et $CaCO_3$ et dont la réaction était à peu près neutre.

On s'est serví pour les expériences des engrais suivants: d'une dose simple de phosphate de Niezwiska c.-à-d. 0,5 *g* P_2O_5 pour un pot, d'une dose double et d'une dose quadruple de ce même phosphate, des scories Thomas et d'une dose simple de phosphate précipité. L'azote et le potasse ont été indtroduits en doses de 1,0 *g* N et de 0,6 *g* K_2O, soit comme sels physiologiquement neutres ($KNO_3 + NH_4NO_3$) soit comme sels physiologiquement acides ($K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$).

Le phosphate de Niezwiska et les scories Thomas dont on s'est servi à quantités égales ont donné des récoltes de graines dans les mêmes proportions. La quantité de P_2O_5 absorbée par les plantes était aussi dans les deux cas à peu près la même. L'augmentation de la dose de phosphate ainsi que la substitution de la fumure K, N physiologiquement acide à la fumure physiologiquement neutre avaient contribué non seulement à l'abondance des récoltes mais aussi à l'accroissement de l'absorbtion du P_2O_5. On a constaté aussi que l'assimilabilité du phosphate était un peu moindre que celle des scories Thomas lorsqu'on se servait de la fumure K, N physíologiquement neutre, tandis qu'elle dépassait même celle des scories lorsqu'on employait la fumure K, N physiologiquement acide.

Laboratoire de Chimie Agricole de l'Université des Jagellons à Cracovie.

JERZY PFANHAUSER.

BADANIA NAD POLSKIEMI FOSFORYTAMI I MOŻLIWOŚCIĄ ZUŻYTKOWANIA ICH W PRZEMYŚLE I ROLNICTWIE.

Od czasu wojny światowej coraz bardziej uciera się przekonanie, że dotychczasowy zwyczaj szacowania superfosfatu według zawartego w nim rozpuszczalnego w wodzie kw. fosforowego, jest conajmniej zbyt dosłowny.

Liczne prace i badania w ostatniem dziesięcioleciu ostatecznie wykazały, że wodna rozpuszczalność fosforytowych nawozów sztucznych (podstawowa teza przemysłu superfosfatowego, oparta zresztą na fundamentalnych prawach biochemji roślin) nie jest koniecznym warunkiem przyswajalności kw. fosforowego przez rośliny. W rezultacie dochodzi się do nowej tezy: nie wodna rozpuszczalność, lecz forma zapewniająca przyswajalność (asymilację) kw. fosforowego z fosforytów przez rośliny, winna być wytyczną nowoczesnego przemysłu nawozów sztucznych.

Jednym z pierwszych, który myśl tę rzucił był Klippert, który w r. 1905 z okazji jubileuszu 25-cia „Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten“, nawołuje do przeprowadzania badań nad przemianą fosforytów w formę przyswajalną dla roślin, bez użycia kw. siarkowego, lub na drodze suchej. Od tego czasu

datują się liczne usiłowania częściowego lub zupełnego wyeliminowania kw. siarkowego przy fabrykacji nawozów sztucznych z fosforytów.

Racjonalność powyższych dążeń da się łatwo uzasadnić:

Przy zasilaniu gleby superfosfatem dostarcza się korzeniom kwasu fosforowego w postaci rozpuszczalnej w wodzie $(CaH_2PO_4)_2 . H_2O)$ i nieco wolnego H_3PO_4. Tymczasem w glebie pod wpływem czynników chemicznych, fizykalnych (adsorbcja), biologicznych (absorbcja przez mikroorganizmy) następuje przemiana rozpuszczalnego P_2O_5 w formę nierozpuszczalną w wodzie. Prawdopodobnie czynniki chemiczne odgrywają tu dominującą rolę drogą neutralizacji lub powstawania związków fosfatowych kompleksowych (np. z $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$)[1]).

W ten sposób tworzą się związki fosforowe dwu i trójwapniowe, magnezowe, żelazowe, glinowe, manganowe, osłabiające bardzo znacznie koncentrację wolnych jonów wodorowych[2]). W dalszem stadjum dopiero związki te zostają przy pomocy roztwarzającego działania kw. humusowych, węglowego, produktów rozkładu organizmów roślinnych i zwierzęcych przez korzenie zaasymilowane.

Stoklasa[3]) dowodzi, że przedewszystkiem kw. węglowy współdziała w rozpuszczaniu 2, 3 i 4 zasadowych fosforanów, w ten sposób, że najpierw tworzą się jednozasadowe fosforany + dwuwęglan wapniowy, następnie współdziałają kw. organiczne (powstałe jako produkty odbudowy pentoz, hexoz i polisacharydów) — mlekowy, octowy, masłowy, walerjanowy, mrówkowy i kw. humusowe.

Wreszcie nie należy zapominać, że:

a) przez stosowanie kw. siarkowego do fabrykacji superfosfatu (podobnie siarczanu amonu) najzupełniej bezużytecznie zasila się glebę w kw. siarkowy (w postaci gipsu), podraża koszty fabrykacji i frachtu[4]),

b) z powodu łatwej rozpuszczalności w wodzie superfosfat zostaje zbyt szybko asymilowany przez rośliny, tak, że jeśli się rozchodzi o działanie przez dłuższy przeciąg czasu, to przewyższają go pod tym względem tomasyna, precypitat i t. p.,

c) nie nadaje się do wielu mieszanek a przedewszystkiem nie można go mieszać z azotniakiem,

---

[1]) Chem. Ztg. 1923 121.

[2]) J. K. Greisenegger stwierdza (Ztsch. f. d. landw. Versuchen in Österreich 13, 1910), że wodny P_2O_5 zarówno w bogatych jak i ubogich w wapno glebach, już w wierzchnich warstwach zamienia się na nierozpuszczalny, a poniżej 30 *cm* w głąb gleby tylko znikome części P_2O_5 przenikają.

[3]) Biochemischer Kreislauf des Phosphations im Boden (G. Fischer, Jena 1911).

[4]) Przy produkcji światowej *ca* 5 mil. *t* kw. siarkowego, przypada na przerób superfosfatu 3 mil. *t*, na produkcję siarczanu amonu 1,2 mil. *t*, czyli $^3/_4$ światowej produkcji kw. siarkowego najzupełniej bezużytecznie dostarcza się glebie.

d) zakwasza glebę i stąd należy go ostrożnie stosować, szczególniej na rolach słabych lub kwaśnych [1]).

Nic też dziwnego, że od kilkunastu lat prowadzone we wszystkich przemysłowych państwach badania nad fabrykacją przyswajalnych nawozów fosforowych charakteryzują się obfitością i różnorodnością pomysłów.

O najważniejszych pokrótce należy wspomnieć.

Dla łatwiejszej orjentacji opisane niżej metody posegregowano na cztery kategorje: kwasowe, prażelne (stopne), mechanicznej przeróbki i mieszanki.

I. Metody kwasowe.

a) Hellera „Neutralphosphat" i Raitmaira „Reformphosphat" [2]).

Fosforyty traktuje się kw. siarkowym w ilości potrzebnej do rozłożenia węglanów i fluorków. Nawóz ten nie będzie neutralizował naturalnych kwasów w glebie, zaś przez rozłożenie fluorków zostało w cząsteczce fosforytowej rozerwane spoiwo krzemionkowe i apatytowe [3]). Zależnie od użytego materjału otrzymuje Heller produkty o 20—25% P_2O_5. Przewidywany efekt w obu wypadkach zaszedł tylko częściowo (nastąpił częściowy rozkład fluorków i węglanów, pozostały nadmiar kwasu zaatakował trójfosforany, tworząc jedno i dwuzasadowe fosforany).

b) Lemmermann [4]) stara się znaleźć ciało, któreby potrafiło zastąpić kw. fosforowy w działaniu. Za takie uważa krzemionkę w stanie koloidalnym, która w działaniu do $^2/_3$ może zastąpić kw. fosforowy. Dowodzi, że te fosforyty okazały się najbardziej przyswajalnemi, które zawierały najwięcej krzemionki. Działanie to ma polegać na bezpośrednim wpływie koloidalnej krzemionki na rośliny, które okazują silniejszą zdolność pobierania kw. fosforowego z gleby.

c) Metoda Palmera [5]), polegająca na elektrolizie roztworu perchloranu sodowego. Wytwarzający się na anodzie kw. nadchlorowy wędruje przez szereg drewnianych skrzyń, napełnionych fosforytami. Roztwór nasycony kw. fosforowym wędruje do roztworu katodowego, zawierającego $NaOH$; następuje mieszanie płynów w takim stosunku, że końcowy produkt wypada słabo alkaliczny, przyczem wypada precypitat. Ponieważ perchloran daje się stale regenerować, więc metoda powinna się kalkulować.

d) Prjanischnikow [6]) radzi użyć kw. azotowego do rozkładania fosfo-

[1]) Kappens w swych pracach (Mitt. d. Deutsch. Landw. Gesell. 1924, s. 816) dowodzi wbrew ogólnym mniemaniom, że superfosfat należy uważać za neutralny sztuczny nawóz, który nie zakwasza gleby i nie odciąga wapna z gleby.

[2]) Chem. Ztg. s. 121. 379 (1923).

[3]) W obecności F mogą istnieć kompleksy w rodzaju Wernera $Ca\{Ca_3(PO_4)_2\}F_2$.

[4]) Ztsch. Pfl. u. Düng. Bd. I (1922).

[5]) Ztsch. Pfl. u. Düng. s. 315 (1923).

[6]) Die Düngerlehre. Prjanischnikow (Berlin).

rytów i powstały kw. fosforowy strącić mlekiem wapiennem. Strącony precypitat oddziela się przez filtrację od azotanu wapniowego.

e) Belgijski patent [1]) dla fabrykacji neutralnego superfosfatu zastępuje $^{3}/_{4}$ kw. siarczanego potrzebnego do fabrykacji superfosfatu przez chlorki alkalji. W tym razie wolne jony Cl' i HSO_4' zamieniają trójfosforan wapniowy częściowo w dwuzasadowy i jednozasadowy fosforan wapniowy. Główną rolę w tym procesie ma odgrywać uwolniony kw. solny. W ten sposób można połowę P_2O_5 przeprowadzić w jednozasadowy i połowę w dwuzasadowy fosforan wapniowy.

II. Metody prażelne albo stopne.

a) Tetrafosfat [2]). W specjalnych piecach mielony fosforyt praży się w tmp. 600—800° C z dodatkiem 6% całej szarży w równych częściach węglanów Ca, Na i Mg oraz Na_2SO_4. Produkt gorący zostaje nagle chłodzony i zimną wodą hydratyzowany. Zawiera od 15—21% P_2O_5.

b) Germaniaphosphat [3]) otrzymuje się z fosforytów belg. Lahn (bogatych w Fe) i soli potasowych, przez stopienie. Nawóz ten zawiera 8,7% P_2O_5 ogólnego, 6,1% cytr., 6,3% K_2O, wodnego P_2O_5 niezawiera.

c) Rhenaniaphosphat [4]), dawniej fabrykowany z fosforytów belgijskich (Lahn, kredowe) i phonolitów — dziś otrzymywany drogą prażenia fosforytów z alkaljami w piecach szachtowych. Zazwyczaj najprzód kalcynuje się naturalne krzemiany potasowe z wapniakiem (lub wapnem), następnie (w piecach obrotowych) z fosforytami do stopienia w tmp. 1000° —1100° C. Produkt ten jest rozpuszczalny zupełnie w 2% kw. cytrynowym i zawiera 8—9% K_2O i 6% P_2O_5.

Podobne fabrykaty powstają przez dalsze mieszanie z roztworem azotanu wapniowego, przyczem tworzy się KNO_3 (przez rozkład podwójnych krzemianów potasowych) z nadmiarem $Ca(NO_3)_2$. Dzisiaj „Rhenania“ potrafi dostarczać towaru o zawartości 27% P_2O_5, w tym 99% w formie rozp. w 2% kw. cytrynowym.

d) Pokrewnemi nawozami są belgijskie
„Vesta“ (12% P_2O_5 i 2% K_2O) oraz
„Supra“ (15% P_2O_5 i 8% K_2O).

III. Metody mechanicznej przeróbki.

a) Homogenizowanie w młynach koloidalnych Plausona [5]). Mielenie odbywa się w ośrodku wodnym bez kwasów, lub z dodatkiem 1—2% kw.

---

[1]) N 266454.
[2]) R. Laczek, le Soir, Paris 19 Febr. (1918) D. R. P. 321776.
[3]) Frühlings Landw. Ztg. Bd. 66, s. 55 (1917).
[4]) Chem. Ztg. Rep. 1913 s. 695, tamże 1914 s. 209, 338, 361, tamże 1915 s. 420.
[5]) Chem. Ztg. s. 553, 565 (1920).

siarkowego potrzebnego normalnie do superfosfatu. Skutkiem mielenia następuje silna dyspersja i prawdopodobnie hydratyzacja molekuł fosforanowych.

b) Koloidalny fosforan de Haëna[1]), sporządzony podobnie jak Plausona, z dodatkiem torfu lub węgla, — oba produkty zawiodły pokładane nadzieje skutkiem wysokich kosztów produkcji.

Wielu badaczy uważa za wystarczające b. dokładne sproszkowanie fosforytów, aby się stały łatwo przyswajalnemi[2]).

IV. Mieszanki.

a) Reibephosphat[3]), otrzymywany w Maximilianhütte Palatynat (Bawarja) przez dokładne wymieszanie fosforytów z kainitem.

b) Krische[4]) radzi fosforyty mieszać z siarką, która ma się w glebie zoksydować i zaatakować fosforyt.

c) Podobno udało się Knierim'owi w Rydze[5]) przez odpowiednie wymieszanie fosforytów z torfem, do $^2/_3$ kw. fosforowego zamienić w formę rozpuszczalną w wodzie.

Nie dają się pod żadną z tych kategoryj podporządkować, lub tworzą kombinację wyżej wymienionych kategoryj następujące metody:

a) Amonjakalny fosfat Gerlacha[6]).

Przepuszcza on przez świeżo wyrżnięty superfosfat gazowy NH_3, przyczem w końcowym stadjum reakcja ma tak wyglądać:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2\ CaSO_4 . 2\ H_2O + 4\ NH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2\ SO_4(NH_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 + 4\ H_2O.$$

Otóż okazało się, że utworzony trójzasadowy fosforan wapniowy jest rozpuszczalny w 1 lub 2% kw. cytrynowym. Także próby wegetacyjne wykazały, że działanie powyższego nawozu jest równoznaczne z superfosfatem amonjakalnym.

b) Teorja Aereboe—Wrangell[7]) dowodzi, że rośliny o silnie rozwiniętych korzeniach, przy intenzywnem azotowo-potasowem nawożeniu, są w stanie przyswoić kw. fosforowy z naturalnych fosforytów. Według tej teorji dotychczasowy stosunek $N : P_2O_5$ w mieszankach winien ulec zmianie; wskazanem jest obliczać mieszanki w stosunku

$$1\ N : 0{,}8\ P_2O_5.$$

---

[1]) H. 86270,

[2]) A. N. Lebediancew, L'origine de la phosphorite et le degré de sa pulvérisation, comme facteurs principaux de son assimilation par les végétaux. Ann. de la science agron. franç. et étrangère **41**, 330 (1924).

[3]) Chem. Ztg. s. 121 (1924).

[4]) Ztsch. ang. Chem. s. 130 (1923).

[5]) Chem. Ztg. s. 121 (1924).

[6]) Ztsch. ang. Ch. s. 13 (1916).

[7]) Ztsch. ang. Ch. s. 369 (1922).

c) Henkel & C-ie [1]) rozkłada fosforyty przez ogrzewanie mąki fosforytowej z krzemianami alkalij w prądzie pary wodnej (100° *C*).

Z pobieżnego przeglądu powyższych prac wyczuwa się pewną chaotyczność dróg, któremi wspomniani badacze zamierzają dojść do rozwiązania zagadnienia przyswajalności nawozów fosforowych z fosforytów. Tłumaczy się to w znacznej części skomplikowanym charakterem ubocznych czynników, wpływających na intensywność działania nawozów sztucznych w glebie; w pewnej mierze różnorodnością struktury chemicznej i morfologicznej pokładów fosforonośnych. Najstarsze złoża fosforytowe pochodzenia eruptywnego są skutkiem apatytowej budowy o wiele bardziej odporne na działanie słabych kwasów organicznych, niż to ma miejsce np. u fosforytów pochodzenia osadowego (tuniskie, algierskie) lub metasomatycznego (kule podolskie). Fosforyty tych ostatnich kategoryj zawierają mniej związków fluorowych, natomiast znaczną ilość $CaCO_3$ w postaci wolnej lub związanej z fosforanem wapniowym ($3\,Ca_3(PO_4)_2 . CaCO_3$).

Część doświadczalna.

Przystępując do badań laboratoryjnych nad zagadnieniem przemiany fosforytów polskich niskoprocentowych na formę łatwo przyswajalną w glebie przez rośliny, uważano za wskazane przedewszystkiem stwierdzić ich rozpuszczalność w 2% roztworze kw. cytrynowego (metoda analityczna określania przyswajalnego P_2O_5 w tomasynie). Atoli ta metoda nie daje ścisłego poglądu przyswajalności P_2O_5 przez korzenie roślin, gdyż jest czysto empiryczną. W zakresie środków laboratoryjnych nie posiadamy jednak odczynnika, któryby idealnie odtwarzał własności wydzielin korzeniowych, zwłaszcza, że poszczególne gatunki roślin bardzo znacznie różnią się siłą rozpuszczającą [2]). W każdym razie otrzymane tą metodą dane dają nam przybliżone pojęcie w tym kierunku i mają niezaprzeczalną porównawczą wartość.

Sporządzono mąkę przesianą przez sito Kahla na 100 (na długości 1″ 100 nitek) z fosforytów kieleckich [3]), hard-rock'u (Floryda), Gafsa (Tunis) i kurzu fosforytowego, osiadłego w młynach na podłodze obok separatorów i kurzowników (odznaczał się wielką delikatnością i pochodził w znacznej części z fosf. Gafsy).

Każda mąka była traktowana z osobna 2% roztworem kw. cytrynowego. Odważano 5 *g* do butelki i zalewano 500 cm^3 2% kw. cytrynowego, poczem wstrząsano motorkiem przez ½ godz. Natychmiast sączono i z prze-

---

[1]) R. R. P. Ann. H. 92912, 16/V 1923.

[2]) J. Am. Chem. Soc. **28**, s. 823 (1906). Fraps bada zdolność fizjologicznego zużytkowania przez różne rośliny odżywczych nawozów, i znajduje, że największą zdolność asymilacyjną posiada bawełna i strączkowe, mniejszą ryż i najmniejszą żyto.

[3]) Przemysł Chem. **10**, 133 (1926).

sączu odmierzano pipetą 50 cm^3 (0,5 *g* substancji) do analizy. Wynik był następujący:

TABELA I.

L. p.	Rodzaj fosforytów	P_2O_5 rozp. w 2% kw. cytryn.	P_2O_5 ogólny	cytr. / ogólny	% $CaCO_3$ oznacz. ap. Scheiblera
1	kielecki	7,08	15,95	44,3	5,5
2	Gafsa	11,48	29,—	39,6	7,5
3	Hard-rock	6,38	35,50	18,—	4,0
4	kurz z młynów	10,46	19,15	54,6	6,8

Z powyższego wynika, że mielony fosforyt kielecki jest niemal w połowie przyswajalny dla roślin. Zbliżoną przyswajalnością odznacza się Gafsa. Wybitna rozpuszczalność kurzu z młynów tłumaczy się znacznym stopniem dyspersji cząsteczek. Znacznie gorszy rezultat otrzymany przy hard-rocku wynika zapewne z odmiennej struktury wewnętrznej (zbito-krystalicznej), co stoi w bezpośrednim związku (jak wyżej zaznaczono) z geologicznem pochodzeniem tych fosforytów.

Powyższe wyniki stwierdzają, że liczne nawoływania do nawożenia mielonemi fosforytami są w znacznej mierze uzasadnione.

W dalszym ciągu uznano za właściwe poddać bliższej analizie równanie:

I. $$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 + 6\ H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2\ (CaHPO_4 \,.\, 2\ H_2O) + CaSO_4 \,.\, 2\ H_2O.$$

Według Schucht'a[1]) przy niedostatecznej ilości kw. siarkowego powstaje początkowo fosforan jednozasadowy, który stopniowo z nierozłożonym $Ca_3(PO_4)_2$ tworzy dwuzasadowy fosforan wapniowy w myśl równania:

II. $$Ca(H_2PO_4)_2 \,.\, H_2O + Ca_3(PO_4)_2 + 7\ H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 4\ (CaHPO_4 \,.\, 2\ H_2O).$$

Ostateczny rezultat ma przedstawiać równanie I. Z obliczenia tego równania wynika, że do przeprowadzenia chem. czystego $Ca_3(PO_4)_2$ w dwuzasadowy fosforan należy na jedną cząsteczkę $Ca_3(PO_4)_2$ użyć jednej cząst. H_2SO_4 i 6 cząst. H_2O, czyli na 100 cz. $Ca(PO_4)_2$ 66,4 cz. kw. siarkowego o zawartości 38,86% SO_3, co = 47,5% H_2SO_4 (około 40° Bé).

[1]) Schucht „Die Fabrikation des Superphosphats“ Braunschweig (1909) s. 73.

W przeliczeniu na fosforyty kieleckie (16 % P_2O_5) otrzymamy: na 100 cz. fosf. kieleckich należy użyć 23,2 cz. kw. 40 Bé (= 18 cz. kw. 50 Bé = 16,4 cz. kw. 54 Bé).

Uwzględniając ilość kwasu potrzebną do neutralizacji wolnych węglanów (5,5 %) otrzymamy:
na 100 cz. fosf. kieleckich należy użyć 34,2 cz. kw. 40 Bé = 26,5 cz. kw. 50 Bé = 24,1 cz. kw. 54 Bé.

W podobny sposób dla
Hard-rock'u (z uwzględnieniem węglanów)
na 100 cz. mąki trzeba użyć 61,5 cz. kw. 40 Bé
Gafsy
na 100 cz. „ „ „ 58,— „ „ 40 Bé
mąki z Beta [1])
na 100 cz. „ „ „ 61,— „ „ 40 Bé.

Próbę wykonywano w ten sposób, że odważoną ilość mąki (zazwyczaj 0,5 — 1 *kg*) wsypywano do moździerza porcelanowego, poczem cienkim strumieniem dodawano odważony kwas, silnie mieszając. Próbę zostawiano w spokoju przez 48 godz., przesiewano i analizowano.

Otrzymane wyniki przedstawia Tab. II. Analizy w Tab. II. i następnych wykonywano według powszechnie w Niemczech i na terenie b. dzielnicy pruskiej obowiązujących metod analit. „Verein Deutscher Dünger Fabrikanten". Przy określaniu dwuzasadowych fosforanów („cytrynowy") próbkę wykłócano przez $^1/_2$ godz. z 2 % kw. cytrynowym (jak przy tomasynie); otrzymany rozultat przedstawia więc sumę jedno i dwuzasadowych fosforanów. Z różnicy tej sumy (cytrynowego) i kw. fosforowego wodnego wynika dwuzasadowy fosforan wapniowy.

Przystępując do przeglądu prób Tab. II. należy zauważyć, że z wyjątkiem pr. 2 (w której użyto do rozkładu kwasu 35 Bé), we wszystkich pozostałych stosowano kwas 40 Bé. W pr. 3 wymieszano mąkę najpierw z kwasem potrzebnym do zamiany trójfosforanu w dwufosforan (25 *g* kwasu 40 Bé na 100 *g* mąki) pozostawiono w spokoju przez dobę, poczem zadano pozostałą ilością kwasu, potrzebną do rozłożenia fluorków i węglanów (11 *g* kw. 40 Bé na 100 *g* mąki). W pr. 4 postąpiono odwrotnie (najpierw wymieszano w stos. 11 *g* kwasu na 100 *g* mąki, a potem dodano jeszcze 25 *g* kwasu na 100 *g* mąki). W próbach pozostałych mieszano odrazu z całą ilością obliczonego kwasu.

Z Tab. II. wynika:

1) że około 40 % $Ca_3(PO_4)_2$ pozostało nierozłożone.

2) że z pozostałych 60 % rozłożonego trójfosforanu około 45 — 50 %

---

[1]) Mąka z Beta jest osiadłym kurzem, powstałym z hard-rocku przy przemiale w czasie odciągania wentylatorem z separatora do kurzownika Beta.

TABELA II.

L. p.	Rodzaj fosforytów	% P_2O_5 po 48 godzinach				cytr./ogól.	% P_2O_5 po 2 tygodn.		% P_2O_5		Uwagi	cytr./ogól.
		wolny	wodny	cytr.	ogól.		wodny	cytr.	wodny	cytr.		
1	kielecki	1,4	4,78	6,71	12,41	54	4,11	5,04	2,11	4,53	po $3^1/_2$ mies.	36,5
2	„	1,4	5,04	7,14	12,44	57,5	4,24	5,04	2,55	4,21	po 6 mies.	33,8
3	„	1,5	6,63	7,27	11,6	62,7			6,76	7,13	po $5^1/_2$ mies.	61,4
4	„	1,4	5,04	6,73	12,—	56,—			3,06	4,37	po $5^1/_2$ mies.	36,4
5	Constantina	2,0	8,94	10,72	18,—	59,6			8,93	10,6	po 6 mies.	58,9
6	Hard-rock			12,13	20,9	58,3			11,31	11,68	po $3^1/_2$ mies.	55,9
7	Gafsa			11,32	16,8	67,3			8,68	10,08	po $3^1/_2$ mies.	60,—
8	mąka z Beta			11,78	19,60	60,1			10,27	10,59	po $3^1/_2$ mies.	54,5

TABELA III.

L. p.	Rodzaj fosforytów	kwas siark. °Bé	$\%\ P_2O_5$ po 48 godz.			$\frac{\text{cytr.}}{\text{ogól.}}$	$\%\ P_2O_5$ po 2 tygodn.		$\%\ P_2O_5$		Uwagi	$\frac{\text{cytr.}}{\text{ogól.}}$
			wodny	cytr.	ogól.		wodny	cytr.	wodny	cytr.		
1	kielecki	35	6,35	7,72	11,07	70	5,53	6,22	4,40	5,10	po 6 mies.	46
2	„	40	6,16	7,75	10,8	71,8				4,40	po 6 mies.	40,7
3	Hard-rock	40		12,38	18,—	68,7			12,9	13,5	po $3^1/_2$ miesiącach	75,—
4	„	50		15,—	20,5	73,1			14,3	15,03		73,6
5	Gafsa	40		13,2	15,0	87,8			11,0	12,3		82,—
6	„	50		13,3	16,8	78,9			11,2	12,4		73,8

utworzyło sól jednozasadową, zaledwie 10—15% — sól dwuzasadową. Wolnego P_2O_5 znajdowano znikomy % — po krótkim czasie znika on, atakując nierozłożony jeszcze $Ca_3(PO_4)_2$.

3) spostrzega się już po 2 tygodniach w próbkach z fosforytami kieleckiemi silną retrogradację, która po paru miesiącach wynosi od 30—40% pierwotnego „cytrynowego" (pr. 3 z niewiadowych przyczyn cofnięcia nie wykazała). Należy przypuszczać, że potworzyły się po dłuższem leżeniu nierozpuszczalne fosforany *Fe* i *Al*.

4) Fosforyty zagraniczne zachowują się odmiennie — po dłuższem leżeniu retrogradacja jest nieznaczna. Rozłożony $Ca_3(PO_4)_2$ znajduje się prawie wyłącznie jako jednozasadowy fosforan wapniowy i stosunek ten po dłuższym czasie nie ulega zmianie na korzyść dwuzasadowego fosforanu.

5) W rubryce $\frac{\text{cytr. "}}{\text{" ogólny}}$ wykazano w % ilości 1 i 2 zasadowych fosforanów. Okazuje się, że najdalszej destrukcji ulegają fosforyty Gafsa.

Następną serję prób wykonano nieco odmiennie — użyto kwasu o 50% więcej, to zn. na 1 cząst. $Ca_3(PO_4)_2$, $1\frac{1}{2}$ cząst. H_2SO_4 (innemi słowy $\frac{3}{4}$ tej ilości H_2SO_4, którą się normalnie oblicza dla superfosfatu).

Otrzymane wyniki ilustruje Tab. III.

1) stosunek $\frac{\text{cytr.}}{\text{ogólny}}$ waha się w granicach od 70—80%, przyczem dla f. kieleckich i Gafsy okazał się lepszym kwas 40 Bé, dla Hard-rock'u kwas 50 Bé (w przeróbce fabrycznej superfosfatu praktyka również nakazuje przy Hard-rock'u stosować kwas mocniejszy niż przy Gafsie),

2) retrogradacja po dłuższym czasie dla f. kieleckich b. silna, dla Gafsy niewielka, dla Hard-rock'u spostrzega się przybytek 1 i 2 zasadowych fosforanów (pr. 3 i 4).

W dalszym ciągu sporządzono parę prób, do których użyto kwasu 40 Bé w ilości niewystarczającej teoretycznie do zamiany trójfosforanów w dwufosforany (na 1 mol $Ca_3(PO_4)_2$ $\frac{1}{2}$ mola lub nieco więcej H_2SO_4). Wyniki ilustruje

TABELA IV.

L. p.	Rodzaj fosforytów	na 100 *g* mąki użyto kw. 40 Bé	% P_2O_5 po 48 godz.			cytr. / ogól.	% P_2O_5		Uwagi	cytr. / ogól.	Uwagi
			wodn.	cytr.	ogól.		wodn.	cytr.			
1	kieleckie	25	3,87	6,20	12,73	49,5	3,83	5,43	po 2 tyg.	42,7	fizycznie dobry
2	„	20		5,61	13,3	42,2	2,71	5,16	po 6 tyg.	38,7	fiz. b. dobry
3	mąka z Beta			10,—	22,5	44,5	7,77	9,44	po 4 tyg.	41,9	fiz. trochę zbity

Z Tab. IV. wynika:

1) stosunek $\frac{\text{cytr.}}{\text{ogólny}}$ waha się od 42—49%,

2) retrogradacja znacznie słabsza, zawsze jednak większa, niż przy fosf. zagranicznych,

3) podobnie jak w poprzednich główną część rozłożonych trójfosforanów stanowią jednozasadowe fosforany.

Celem przeciwdziałania retrogradacji we wszystkich wyż podanych próbach z f. kieleckiemi, spróbowano mieszać f. kieleckie z zagranicznemi i superfosfatem 16% i 18%, lub superfosfat z f. kieleckich ($9\frac{1}{2}$%) z mąką kostną odklejoną i parowaną (nieodklejoną). Do prób używano kwasu jak w Tab. III. (na 1 mol $Ca_3(PO_4)_2$ $1\frac{1}{2}$ mola H_2SO_4).

Wyniki ilustruje Tab. V., z której wynika:

1) w mieszankach f. kieleckich z zagranicznemi widać mniejszą retrogradację po dłuższem leżeniu, w mieszance z Hard-rock'iem stwierdzono nawet poważny przyrost dwuzasad. fosforanu, tak że $\frac{\text{cytr.}}{\text{ogólny}}$ z 60,6 wzrósł po $2\frac{1}{2}$ mies. na 89,

2) w mieszankach f. kieleckich z superfosfatem 16% stwierdzono, że 0,9% P_2O_5 zretrogradowało (pr. 4),

3) podobnie niewielkie stosunkowo cofnięcia wykazały mieszanki superfosfatu z f. kieleckich i mąkami kostnemi,

4) w większości mieszanek stosunek $\frac{\text{cytr.}}{\text{ogólny}}$ wynosi około 80% (czyli tak jak w tomasynie).

Jeśli porównać liczby procentualne rubryk $\frac{\text{cytr.}}{\text{ogólny}}$ pr. 1 (Tab. I.) z pr. 1 i 2 (Tab. II.), pr. 2 (Tab. III.) i pr. 1 i 2 (Tab. IV.), to się dojdzie do dziwnego wniosku — że mąka fosforytowa jako taka przedstawia większą wartość nawozową niż ta sama mąka po rozłożeniu kw. siarkowym (gdyż po dłuższem leżeniu skutkiem retrogradacji liczby procentualne $\frac{\text{cytr.}}{\text{ogólny}}$ spadają poniżej 44,3 określonej dla mąki z naturalnych fosf. kieleckich). Najprawdopodobniej rzecz się ma inaczej i kwestję tę roztrzygnąćby mogły porównawcze kultury doniczkowe lub na polach doświadczalnych. Jak już wspomniano wyżej metody analityczne, któremi rozporządza dzisiejsze laboratorjum chemiczne zezwalają jedynie otrzymywać daty porównawcze na zasadzie metod empirycznych — dlatego są one względne.

Zagadnienie przyswajalności nawozów sztucznych przez rośliny jest nadzwyczaj skomplikowane, gdyż stoi w ścisłym związku z całym kompleksem takich zagadnień, jak biochemja roślin, zasilanie gleby, określanie optimum przyswajalności nawozów sztucznych przez rośliny, racjonalne nawożenie różnych

TABELA V.

L. p.	Rodzaj mieszanki	Użyto kw. siark. ° Bé	% P_2O_5 po 48 godz.		cytr. / ogól.	% P_2O_5		Uwagi	cytr. / ogól.
			cytr.	ogól.		wodny	cytr.		
1	f. kieleckie + Gafsa 1 : 1	50	11,12	16,—	69,4		10,09	po $2^1/_2$ mies.	68,1
2	„ „ + „ 1 : 2	50	12,22	15,5	78,9		11,93	po $3^1/_2$ mies.	77,—
3	„ „ + Hard-rock 3 : 2	50	9,7	16,—	60,6	9,12	14,23	po $2^1/_2$ mies.	89,—
4	„ „ + superfosfat 16 % 1 : 2	53	12,57	15,6	80,—		11,67	po 4 mies.	74,8
5	„ „ + superfosfat 18 % 1 : 1	30	12,12	15,5	78,8				
6	superf. kiel. ($9^1/_2$ %) + mąka kostna odklejona (29 %) 13 : 7		13,62	16,—	85,1		12,76	po $3^1/_2$ mies.	79,7
7	sup. kiel. + mąka k. parowana 7 : 12		11,42	15,—	76,1		11,16	po $3^1/_2$ mies.	74,—

gleb i t. p. Do ich rozwiązania zdaje się koniecznem zcentralizować usiłowania chemików, biochemików, botaników i techników. W Niemczech kwestja ta jest na porządku dziennym [1]). W zrozumieniu wyżej wymienionych potrzeb projektują utworzenie Centralnego Instytutu Badawczego Nawozów Sztucznych. Zadaniem tego uniwersalnego instytutu byłoby objąć i rozwiązywać wszelkie problemy związane z badaniem nawozów sztucznych z jednej strony — z drugiej zaś pobudzać specjalne instytuty i stacje do szczegółowych badań i udzielać im niezbędnych rad i wskazówek z zakresu własnego doświadczenia.

Wyniki doświadczeń.

I. Przez rozkładanie fosforytów polskich (kieleckich) i zagranicznych (Hard-rock, Constantina, Gafsa) kw. siarkowym w ilości wystarczającej tylko do utworzenia dwuzasadowych fosforanów, a także w ilościach od poprzedniej większych lub mniejszych, — każdorazowo konstatuje się w rezultacie utworzenie w przeważającej ilości (do 80 % i więcej) jednozasadowych fosforanów, a niewielkiej tylko ilości (10—30 %) dwuzasadowych fosforanów — przyczem po dłuższym czasie (2—6 mies.) naogół nie daje się zauważyć przybytku dwuzasadowych fosforanów na koszt jednozasadowych w myśl równania:

$$Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O + Ca_3(PO_4)_2 + 7\ H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 4\ (CaHPO_4 . 2\ H_2O).$$

II. Przy rozkładaniu fosforytów polskich (kieleckich) kw. siarkowym, daje się zaobserwować po pewnym czasie dość silna retrogradacja rozpuszczalnego P_2O_5 w 2 % kw. cytrynowym, dochodząca do 40 % pierwotnego cytrynowego P_2O_5. Fosforyty zagraniczne (Hard-rock, Gafsa, Constantina) albo nie wykazują retrogradacji, albo w niewielkim stopniu (do 10 % pierwotnego cytr. P_2O_5).

III. Przez stosowanie mieszanek fosforytów kieleckich z zagranicznemi, superfosfatem z fosforytów zagran. i mąką kostną, udaje się retrogradację zmniejszyć do 10 % i mniej pierwotnego cytrynowego P_2O_5, lub nawet zaobserwować przybytek dwuzasadowych fosforanów (pr. 3, Tab. V.).

IV. Stwierdzono, że mąka z fosforytów kieleckich posiada 45 % kw. fosforowego w formie przyswajalnej dla roślin.

Wykonano w laboratorjum chemicznem Tow. Akc. Dr. Roman May w Luboniu w sierpniu 1926.

---

[1]) Chem. Ztg. s. 221 (1925).

WALENTY DOMINIK.

UWAGI O DZIAŁANIU WIRÓWKI GAZOWEJ.

W zeszycie 27—28 Przeglądu Technicznego z b. r., str. 420 powtórzono za czasopismen „Power“ z 23 III. 1926 r. wiadomość, że prof. Mazza z Turynu zbudował urządzenie, służące do wytwarzania wzbogaconego w tlen powietrza, przedstawiające pewnego rodzaju wirówkę i pozwalające przy zużyciu 12 *KM* dostarczać 5000 m^3/godz. powietrza o zawartości 24% obj. tlenu. Cena takiej wirówki ma wynosić około 200 £.

Zajmując się zagadnieniem dostarczania wodoru dla syntezy amonjaku przeprowadziłem teoretyczne obliczenia na podstawie powyższej notatki dla rozpatrzenia metody prof. Mazzy z punktu widzenia wyosabniania wodoru z mieszanin gazowych. Te same zresztą rozważania pozwalają ocenić stosowalność metody do innych mieszanin gazów lub par.

Rozdzielenie powietrza na część bogatszą i uboższą w tlen zapomocą wirówki polegać musi na różnem działaniu siły odśrodkowej na cząsteczki o różnej masie. Wiadomo, że potencjał grawitacyjny wpływa na skład atmosfery w ten sposób, że w wyższych jej sferach skład procentowy zmienia się na korzyść lżejszych składników [1]). Siła odśrodkowa może wywołać podobny efekt, mamy więc w jej zastosowaniu drugi obok dyfuzji gazów [2]) środek do rozdzielania gazów wyłącznie na podstawie różnicy mas ich cząsteczek.

Przypuśćmy, że w cylindrze o promieniu „r“ wprawimy w ruch obrotowy mieszaninę gazową, w której jeden ze składników miał początkowo pewną prężność n. p. „φ“. Ten składnik podlega oczywiście prawom gazów niezależnie od innych składników mieszaniny. Niech szybkość kątowa gazu wynosi $\frac{2\pi}{t} . n$, gdzie „n“ oznacza, ile obrotów wykonuje gaz w czasie „t“ sekund. Weźmy pod uwagę cylindryczną warstewkę gazu, zawartą między pobocznicami walców o promieniach „r“ i „$r + dr$“. Wskutek ruchu obrotowego ciśnienie gazu nie będzie wszędzie jednakowe. W odległości „r“ od osi niech gaz nasz posiada prężność „p“. W jednym cm^2 tej warstewki znajduje się masa

$$m = 0{,}0000898 \frac{M . p . 273}{2{,}015 . P_0 . T} . dr \text{ gramów}$$

wymienionego składnika gazowego, gdzie „P_0“ oznacza 1033 gr/cm^2, „M“ ciężar cząsteczkowy gazu, 2,015 ciężar cząsteczkowy wodoru, którego gęstość

---

[1]) J. H. Jeans: Dynamische Theorie der Gase. Str. 424.

[2]) R. Lorenz und A. Magnus: Über die Trennung von Gasgemischen durch Diffusion. Z. anorg. allg. Chem. 136, 97.

w warunkach normalnych wynosi $d = 0{,}0000898$, wreszcie „T“ oznacza temperaturę w skali absolutnej.

Masę tę będzie ciągnęła ku obwodowi walca siła

$$q = \frac{m \,.\, 4\,\pi^2\, n^2 \,.\, r}{t^2 \,.\, 981} \text{ gramów.}$$

Wobec tego w odległości „$r + dr$“ od środka, gaz już nie będzie pod ciśnieniem „p“ ale pod ciśnieniem $p + dp$, gdzie

$$dp = \frac{p \,.\, 4\,\pi^2\, n^2 \,.\, M \,.\, 273 \,.\, 0{,}0000898\, r \,.\, dr}{t^2 \,.\, 981 \,.\, 2 \,.\, 015 \,.\, 1033 \,.\, T}$$

Podstawiając $t = 60$ sekund, oraz $\pi = 3{\cdot}14$, otrzymujemy wzór

$$dp = p \,.\, n^2 \,.\, 1{,}316 \,.\, 10^{-10} \,.\, M \,.\, r\, dr \,.\, \frac{1}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

A zatem prężność gazu, zależnie od promienia będzie się zmieniać według równania:

$$ln \frac{p_2}{p_1} = 1{,}316 \,.\, 10^{-10} \,.\, n^2 \,.\, \frac{1}{2} \left(r_2^2 - r_1^2\right) \frac{M}{T}$$

lub:

$$p_2 = p_1 \,.\, e^{0{,}658 \,.\, 10^{-10} \,.\, n^2 (r_2^2 - r_1^2) \frac{M}{T}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Równanie dla innych składników mieszaniny otrzymamy, wstawiając odpowiednie wartości na p i M.

Jeżeli $r_1 = O$, $r_2 = r$, wtedy równania nasze przyjmują kształt:

$$p = p_0 \,.\, e^{0{,}658 \,.\, 10^{-10} n^2 r^2 \frac{M}{T}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

gdzie p_0 oznacza prężność danego składnika gazowego przy osi cylindra.

Jeżeli gaz składa się z dwóch składników, których stosunek prężności w środku cylindra będzie $p'_0 : p''_0$, to na obwodzie stosunek prężności będzie wynosił:

$$\frac{p'}{p''} = \frac{p'_0}{p''_0} \,.\, e^{0{,}658 \,.\, 10^{-10} \,.\, n^2 \,.\, r^2 (M' - M'') \frac{1}{T}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Stosunek $\frac{p'}{p''} : \frac{p'_0}{p''_0}$ jest miarą rozdzielenia gazów, osiągniętego w aparacie. Nazwiemy go stopniem rozdzielenia. Podaje on ilokrotnie zmienił się stosunek prężności dwóch składników mieszaniny, o których rozdzielenie nam chodzi.

Stosunek ten wynosi:

$$\frac{p'}{p''} : \frac{p'_0}{p''_0} = e^{0{,}658 \,.\, 10^{-10} \,.\, n^2 r^2 (M' - M'') \frac{1}{T}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Jak widać zależy on od drugiej potęgi szybkości obwodowej i od różnicy ciężarów cząsteczkowych rozdzielanych gazów [1]).

---

[1]) Równanie (5) jest szczególnym wypadkiem ogólnego równania na zależność składu mieszaniny gazowej od pola grawitacyjnego. Patrz J. H. Jeans l. c.

Ażeby osiągnąć w aparacie ruch ciągły, musi się doprowadzać mieszaninę przeznaczoną do rozdzielania w pewnej odległości od środka i odciągać gaz lżejszy w środku cylindra a cięższy na obwodzie.

Jeżeli doprowadzanie mieszaniny odbywa się w odległości „ϱ" od osi obrotu, zaś największy promień wirującej masy gazu wynosi „r" i jeżeli dalej oznaczymy prężności składników gazu przy wejściu do wirówki przez „φ", w środku cylindra ($r = o$) przez „p_0", zaś na obwodzie przez „p", to możemy napisać następujące równania:

$$\varphi = p_0 \cdot e^{0{,}658 \cdot 10^{-10} \cdot n^2 \rho^2 \frac{M}{T}} \quad \dots\dots\dots\dots \quad (6)$$

$$p = \varphi \cdot e^{0{,}658 \cdot 10^{-10} \cdot n^2 (r^2 - \rho^2) \frac{M}{T}} \quad \dots\dots\dots\dots \quad (7)$$

Dzieląc (6) przez (7) otrzymujemy:

$$\frac{\varphi}{p} = \frac{p_0}{\varphi} \cdot e^{0{,}658 \cdot 10^{-10} \cdot n^2 \cdot \frac{M}{T} (2\rho^2 - r^2)} \quad \dots\dots\dots\dots \quad (8)$$

Równanie to podaje, jaki jest stosunek między stopniem rozdzielenia osiągalnym od osi do miejsca doprowadzania świeżego gazu i od tego miejsca do obwodu.

Widzimy, że gdy w równaniu (8) $2\varrho - r^2 = O$, wtedy $\frac{\varphi}{p} = \frac{p_0}{\varphi}$, lub $\varphi = \sqrt{p \cdot p_0}$ i to dla każdego składnika mieszaniny gazowej. Można więc powiedzieć, że w cylindrze wypełnionym rotującym gazem powierzchnia odpowiadająca $\varrho = \frac{r}{\sqrt{2}}$ dzieli całą zawartość wirówki na dwie przestrzenie, w których osiąga się jednakowe stopnie rozdzielenia. Im większe „ϱ", tem większy stopień rozdzielenia gazu między „ϱ" a osią wirówki, tem mniejszy zaś między „ϱ" a obwodem.

Frakcje gazowe, odbierane na obwodzie i przy osi wirówki muszą przy ruchu ciągłym w sumie równać się ilości doprowadzanej gazu. Skład odbieranych frakcyj będzie tem bardziej odpowiadał stanowi równowagi, określonemu równaniem (5), im więcej czasu miał gaz, ażeby osiągnąć stan równowagi. Inaczej mówiąc, rozdzielenie będzie tem dokładniejsze im pojemność samej wirówki będzie większą w stosunku do doprowadzanej ilości gazu. Równocześnie jednak należy zwrócić uwagę, że w pewnych wypadkach szybki przepływ gazu przez wirówkę może dać rezultaty korzystne. Odciągana przy osi frakcja może wykazywać wyższy stopień oddzielenia, niżby się go można spodziewać z równania (5), gdyż w kierunku zmniejszonego ciśnienia szybkość dyffuzji gazu o mniejszym ciężarze cząsteczkowym będzie większa niż dla składnika cięższego [1]). W naszych rozważaniach pominiemy jednak wpływ dyfuzji, aby nie zaciemniać oddziaływania samej siły odśrodkowej.

---

[1]) Znaczenie dyfuzji przy działaniu wirówki gazowej podkreślił w rozmowie z autorem niniejszego na ten temat Prof. Dr I. Mościcki, obecny Prezydent Rzeczypospolitej, który jeszcze w czasie swych prac nad utlenianiem azotu interesował się tym tematem.

Zależność wielkości frakcyj od składu początkowego gazu i od cech wirówki da się wyprowadzić z następującego rozważania:

Jeżeli doprowadzamy do wirówki w pewnym czasie jednostkę objętości gazu, złożonego ze składników o prężnościach φ' i φ'', to oczywiście odprowadzać musimy w sumie takąż samą ilość w tym samym czasie. Musi więc być

$$\varphi' = x p'_0 + y p' \qquad (9)$$

$$\varphi'' = x p''_0 + y p'' \qquad (10)$$

gdzie „x" i „y" oznaczają objętości odprowadzanych składników przy odpowiednich prężnościach.

Rozwiązując, otrzymujemy:

$$x = \frac{\varphi'' p' - \varphi' . p''}{p''_0 . p' - p'_0 . p''} \qquad (11)$$

$$y = \frac{\varphi'' . p'_0 - \varphi' . p''_0}{p'' . p'_0 - p' . p''_0} \qquad (12)$$

Przeliczając zaś na objętość pod ciśnieniem pierwotnem doprowadzanej mieszaniny mamy:

$$x_{\varphi' + \varphi''} = x \frac{p'_0 + p''_0}{\varphi' + \varphi''}$$

$$y_{\varphi' + \varphi''} = y \frac{p' + p''}{\varphi' + \varphi''},$$

skąd przy uwzględnieniu (11) i (12) mamy:

$$x_{\varphi' + \varphi''} = \frac{\varphi'' p' - \varphi' p''}{p''_0 . p' - p'_0 . p''} \cdot \frac{p'_0 + p''_0}{\varphi' + \varphi''} \qquad (13)$$

$$y_{\varphi' + \varphi''} = \frac{\varphi'' . p'_0 - \varphi' . p''_0}{p'' . p'_0 - p' . p''_0} \cdot \frac{p' + p''}{\varphi' + \varphi''} \qquad (14)$$

Równania te podają, jaki ułamek doprowadzanego gazu odpuszczać należy w danych warunkach na obwodzie a jaki ze środka wirówki.

Często może zależeć na tem, ażeby stosunek frakcyj miał pewną określoną wartość, a więc ażeby było:

$$\frac{x_{\varphi' + \varphi''}}{y_{\varphi' + \varphi''}} = \frac{x_{\varphi' + \varphi''}}{1 - x_{\varphi' + \varphi''}} = b$$

Oczywiście jest wtedy:

$$(b + 1)\, x_{\varphi' + \varphi''} = b$$

a po uwzględnieniu (13)

$$\frac{\varphi'' p' - \varphi' . p''}{p''_0 . p' - p'_0 . p''} \cdot \frac{p'_0 + p''_0}{\varphi' + \varphi''} = \frac{\dfrac{p'}{\varphi'} - \dfrac{p''}{\varphi''}}{\dfrac{p''_0}{\varphi''} \cdot \dfrac{p'}{\varphi'} - \dfrac{p'_0}{\varphi'} \cdot \dfrac{p''}{\varphi''}} \cdot \frac{p'_0 + p''_0}{\varphi' + \varphi''} = \frac{b}{b + 1}$$

Biorąc pod uwagę równania (6) i (7) otrzymujemy wreszcie

$$\frac{\left(e^{A\frac{M'}{T}(r^2-\rho^2)} - e^{A\frac{M''}{T}(r^2-\rho^2)}\right)\left(\varphi' e^{A\frac{M'}{T}\rho^2} + \varphi'' . e^{A\frac{M''}{T}\rho^2}\right)}{e^{A(M' r^2 - M'\rho^2 - M''\rho^2)\frac{n^2}{T}} - e^{A(M'' r^2 - M''\rho^2 - M'\rho^2)\frac{n^2}{T}}} =$$

$$= \frac{b}{b+1}(\varphi' + \varphi'')^{1)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (15)$$

Równanie (15) przedstawia zależność między „ϱ" t. j. miejscem doprowadzania świeżego gazu a stosunkiem frakcyj przy danej mieszaninie gazowej i dla danej wirówki.

Opierając się na otrzymanych poprzednio równaniach możemy ocenić, jakich wyników w rozdzielaniu wodoru od innych gazów pozwalają się spodziewać rezultaty osiągnięte przez prof. Mazzę przy wzbogacaniu powietrza w tlen.

Jeśli chodzi o ilość obrotów, to turbinki de Laval'a dają po kilkadziesiąt obrotów na minutę. Różnica ciężarów cząsteczkowych między tlenem i azotem jest $32 - 28 = 4$. Stosunek prężności tlenu do azotu w powietrzu zwykłem wynosi 0,266 zaś we wzbogaconem metodą Mazzy 0,316. Stopień rozdzielenia wynosi więc 1,188. Frakcja bogatsza w tlen jest frakcją obwodową. Równocześnie jednak musi nastąpić wzbogacenie odpowiedniej ilości powietrza w azot. Jeżeli przyjmiemy, że wirówka jest zasilana przy $\varrho = \frac{r}{\sqrt{2}}$, wtedy stopień rozdzielenia w całej wirówce wynosi
$1.188^2 = 1{,}411$[2]).

Podstawiając to w równanie (5) otrzymujemy $n\,r = 6{,}2 . 10^5$ *cm*.

Jeżeli w tych samych warunkach poddamy wirowaniu zamiast powietrza mieszaninę 50% H_2 i 50% CO, będziemy mieć $M' - M'' = 28 - 2 = 26$ a stopień rozdzielenia, dający się uzyskać tem samem urządzeniem, wyniesie $3{,}056^2 = 9{,}34$, co odpowiada 75,3% wodoru w gazie odciąganym koło osi wirówki. Poniżej podane są w tabelce stopnie rozdzielenia, jakich należałoby się spodziewać dla powietrza i gazu wodnego, stosując różne wartości „$n . r$".

Przy mniejszych ilościach obrotów potrzeba oczywiście odpowiednio większego promienia dla osiągnięcia tego samego efektu. Jak widać z tabelki, przy wzroście „$n\ r$" zwiększa się bardzo znacznie ciśnienie na obwodzie,

---

[1]) Z powodu trudności drukarskich w złożeniu długiego wzoru A oznacza tu powtarzające się wyrażenie $0{\cdot}658 . 10^{-10} n^2$.

[2]) Wobec tego, że $\rho = \frac{r}{\sqrt{2}}$, mamy z równania (8)

$$\frac{\varphi'}{p'} : \frac{\varphi''}{p''} = \frac{p_0'}{\varphi'} : \frac{p_0''}{\varphi''}.$$

Mnożąc obie strony przez $\frac{\varphi'}{p'} . \frac{p''}{\varphi''}$ mamy $\left(\frac{\varphi'}{p'} : \frac{\varphi''}{p''}\right)^2 = \frac{p'_0}{p'} : \frac{p''_0}{p''}$, o co właśnie chodzi.

$n\ r$	Stopień rozdzielenia		Ciśnienie na obwodzie wirówki przy gazie wodnym	% wodoru we frakcji osiowej
	powietrze	gaz wodny		
8,46 . 10^5 *cm*	$1{,}371^2$	$7{,}78^2$	5,144 atm.	88%
7,05 „	$1{,}245^2$	$4{,}16^2$	2,878 „	80%
5,64 „	$1{,}151^2$	$2{,}49^2$	1,872 „	71%
4,23 „	$1{,}082^2$	$1{,}67^2$	1,399 „	62%
2,82 „	$1{,}036^2$	$1{,}256^2$	1,146 „	55,6%
1,41 „	$1{,}009^2$	$1{,}059^2$	1,033 „	51,4%

co jest jednym z momentów ograniczających możność zastosowania tego rodzaju wirówki.

Główną jednak tamą, ograniczającą zwiększanie szybkości obwodowej, względnie iloczynu „*n r*“ jest wytrzymałość materjałów konstrukcyjnych. Wirówki do rozdzielania płynnych emulsyj dochodzą do $n\ r = 1{,}8 . 10^5$, n. p. laboratoryjne wirówki „Sharples“. Gdy chodzi o wirówki gazowe odpada nacisk na ściany ze strony wirującej cieczy, wobec którego nacisk gazu jako nieznaczny można zaniedbać. Nadto konstrukcja wirówki dla gazu da się pomyśleć i tak, że w stałym cylindrze rotuje ciało obrotowe, wprawiające w ruch gaz i nie obciążone na obwodzie wielką masą. Wobec tego można sądzić, że wirówki gazowe mogą mieć znacznie większy iloczyn „*n r*“ niż wirówki dla cieczy. Bądź co bądź „*n r*“ wymagane przez teorję dla wirówki Mazzy ma dużą wartość i można przypuszczać że „wirówka“ ta jest połączeniem kilku „wirówek“, których działanie sumuje się.

Jeżeli jedna wirówka działa w ten sposób, że stosunek prężności składników w jednej z frakcyj zmienia się „*s*“ razy w porównaniu ze stosunkiem prężności w gazie pierwotnym, to poddając otrzymaną wzbogaconą frakcję na nowo działaniu tego samego urządzenia, zmienimy ten stosunek znowu „*s*“ razy czyli s^2 razy w porównaniu z gazem pierwotnym. Po „*m*“ krotnem powtórzeniu operacji osiągniemy zaś zmianę stosunku „s^m“. W ten sposób, aby n. p. zapomocą wirówki o $n\ r = 1 . 45 . 10^5$ osiągnąć ten sam efekt, którego za jednym razem spodziewamy się w wirówce o „$n\ r$“ $= 5{,}64 . 10^5$, należałoby operację powtórzyć 16 razy.

Analogicznie łatwo można wykazać, że 6—7 krotne kolejne zastosowanie wirówki o $n\ r = 5{,}64 . 10^6$ do gazu wodnego pozwalałoby otrzymać wodór ca 99,7%-owy.

Streszczając rezultaty przytoczonych rozważań można powiedzieć, że

1. Teoretycznie rozdzielanie mieszanin gazowych pod wpływem siły odśrodkowej na frakcje o różnej zawartości składników jest zupełnie możliwe.

2. Jeżeli t. zw. wirówka prof. Mazzy daje wyniki takie, jak podaje notatka przytoczona na początku, to teorja przewiduje, że aparat ten dla mieszanin gazowych, złożonych ze składników o dużych różnicach ciężarów cząsteczkowych da znacznie lepsze rezultaty, a zastosowany wielokrotnie może dostarczać nawet gazów technicznie czystych.

3. Przez odpowiedni dobór promienia, przy jakim doprowadza się gaz do wirówki, można zmieniać wielkość frakcyj i ich skład procentowy.

W uwzględnieniu korzyści, jakie może przedstawiać dla różnych dziedzin przemysłu chemicznego mechaniczne rozdzielanie mieszanin gazowych bez uciekania się do skraplania gazów, podjęto w Polsce badania nad możliwością praktycznego zastosowania opisanej zasady w przemyśle chemicznym.

JÓZEF ZAWADZKI i TADEUSZ KIŚLAŃSKI.

O OTRZYMYWANIU KWASU AZOTOWEGO Z AZOTANU AMONOWEGO I PRÓBACH ZASTOSOWANIA KWAŚNEGO SIARCZANU AMONOWEGO DO FABRYKACJI SUPERFOSFATÓW AMONOWYCH.

Metoda utleniania amonjaku wobec kontaktów jest dziś głównem źródłem kwasu azotowego. Niestety, zapomocą tej metody, podobnie jak zapomocą metody wiązania azotu w łuku elektrycznym, otrzymujemy kwas rozcieńczony. Trzeba go stężyć. Jest to zadanie niełatwe, to też w okresie wojennym przerabiano kwas rozcieńczony na saletrę sodową i z niej według dawnego sposobu wytwarzano kwas stężony. Powstający z saletry kwaśny siarczan sodowy stanowił wówczas uciążliwy odpadek. Zagadnienie stężania kwasu rozcieńczonego jest dziś rozwiązane; istnieje szereg metod, między innemi metoda Mościckiego; wszystkie one jednak wymagają kwasu siarkowego i skomplikowanej aparatury. Nic więc dziwnego, że niezależnie od sposobów bezpośredniego stężania kwasu rozcieńczonego, brana jest pod uwagę[1]) metoda przerabiania na kwas azotowy stężony azotanu amonowego, otrzymywanego w fabrykach, wytwarzających kwas z amonjaku.

W r. 1914 opatentowano[2]) sposób, oparty na rozkładzie azotanu amonowego pod zmniejszonem ciśnieniem działaniem kwasu siarkowego, wziętego

---

[1]) Mościcki. Przemysł Chem. **9**. 235. (1925).

[2]) D. R. P. 280967.

w ilości nie mniejszej, niż jedna cząsteczka H_2SO_4 na cząsteczkę azotanu. Otrzymujemy w ten sposób jako produkt uboczny kwaśny siarczan amonu; warunkiem rentowności metody jest zatem znalezienie racjonalnego zastosowania tego produktu.

W literaturze nie znaleźliśmy żadnych bliższych danych, dotyczących pracy według patentu niemieckiego Nr. 280967, podjęliśmy więc doświadczenia mające na celu:

1) wyjaśnienie warunków, w których można wytwarzać kwas azotowy z największą wydajnością i o jak największem stężeniu,

2) ustalenie czynników, wpływających ujemnie na wydajność i stężenie,

3) stwierdzenie, czy i w jakich warunkach kwaśny siarczan amonowy nadaje się do bezpośredniego wytwarzania superfosfatów amonowych.

Wkrótce po rozpoczęciu naszych badań ukazała się praca Kamieniobrodzkiego [1]), który otrzymał wydajność 93%.

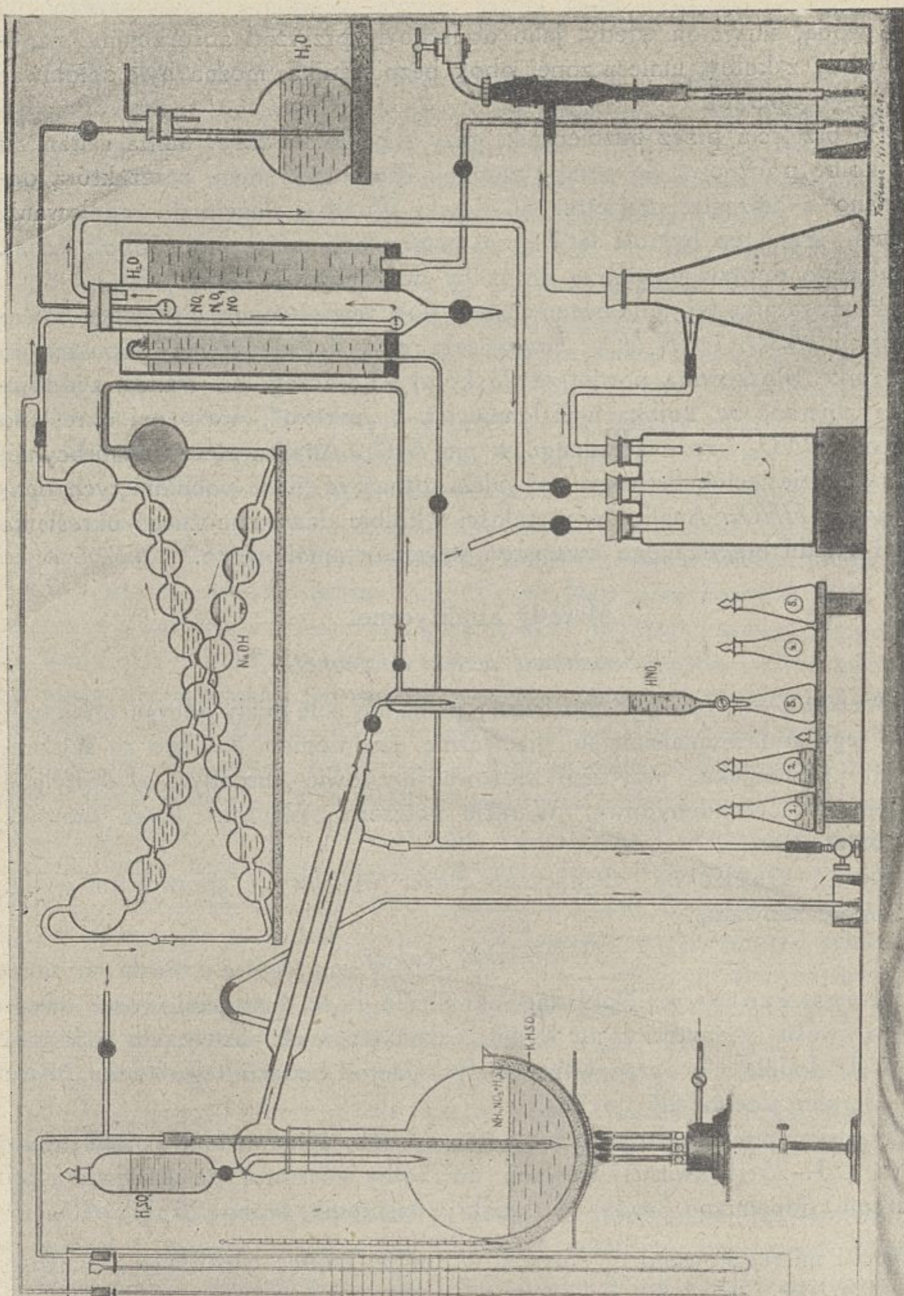
Aparatura.

Po kilku próbach wstępnych zbudowaliśmy aparaturę, podaną na rycinie 1. Reakcję prowadziliśmy w kolbie ze szkła jenajskiego, umieszczonej w kąpieli z kwaśnego siarczanu potasowego, zmieszanego z nadmiarem kwasu siarkowego (195 *gr* H_2SO_4 96% na 100 *gr* K_2SO_4). Mieszanina ta topi się w t. 90°, zaczyna dymić koło 280°; ze względu na hygroskopijność należy przechowywać ją w eksikatorze. Kolba była zaopatrzona w hełm szklany, umocowany w szyjce zapomocą szlifu. W hełm ten wtopiono wkraplacz i rurkę szklaną, mieszczącą w sobie termometr, zwężoną u dołu w kształcie rurki włoskowatej, przez którą można dopuszczać powietrze, regulując jego dopływ zapomocą kranu; rurka ta jest połączona z manometrem. Z boku hełmu wtopiono rurę odprowadzającą, chłodzoną wodą (chłodnica Liebiga). Wszystkie połączenia aparatury do płóczek dziesięciokulkowych włącznie były na szlifach szklanych. Produkty lotne reakcji szły do odbieralnika, który służył do zbierania skroplonego kwasu i do dzielenia go na frakcje. Zapomocą kranu trójdrożnego pomiędzy odbieralnikiem i chłodnicą, oraz kranu na rurce, prowadzącej do aparatu dziesięciokulkowego, można było przerwać połączenie odbieralnika z kolbą i z dalszą aparaturą absorbcyjną i dopuszczać powietrze w chwili spuszczania kwasu do kolbek Erlenmeyera. Przy pracy należało zwracać uwagę, by zbyt raptowne zmiany ciśnienia nie powodowały przerzucania cieczy z kolby do chłodnicy i odbieralnika.

Część HNO_3, nie skroplona w odbieralniku, i tlenki azotu, powstałe wskutek rozkładu, szły do aparatu dziesięciokulkowego z $2n$ $NaOH$ i stamtąd do t. zw. bezpiecznika. Przewód między temi przyrządami był połączony z manometrem. Zadaniem „bezpiecznika“ było zatrzymywanie przerzuconego

[1]) Przemysł Chem. 9. 237. (1925).

z aparatu dziesięciokulkowego ługu; przerzucanie takie nie zdarzało się jednak



Ryc. 1.

prawie nigdy. W doświadczeniach serji ostatniej, w których znaczna część HNO_3 podlegała rozkładowi, aparat dziesięciokulkowy nie wystarczał do pochłonięcia

wszystkich gazów; bezpiecznik napełniano wówczas $\frac{n}{1}$ $NaOH$ i chłodzono starannie wodą, służył on wtedy, jako dodatkowy przyrząd absorbcyjny. Zapomocą wody z kolby, umieszczonej obok bezpiecznika, można było spłókiwać ściany tego aparatu.

Po przejściu przez bezpiecznik, gazy szły do flaszki Woulffa i stamtąd przez kolbę próżniową do pompy wodnej. Rurka z kranem, przez którą dopuszczano z zewnątrz powietrze do flaszki Woulffa, służyła do regulowania ciśnienia, kran ten był dla łatwiejszej manipulacji umieszczony obok kranu, regulującego dopływ powietrza do kolby destylacyjnej.

W aparaturze tej poddawano reakcji pod zmniejszonem ciśnieniem odważoną ilość H_2SO_4 i NH_4NO_3; przez cały czas doświadczenia dopuszczano przez rurkę włoskowatą powietrze do kolby. Poszczególne frakcje z odbieralnika zbierano w kolbkach Erlenmeyera z „pyrexu“, ważono i określano zawartość HNO_3 i rozpuszczonego w nim N_2O_4. Analiza cieczy absorbcyjnej z aparatu dziesięciokulkowego pozwalała oznaczyć ilość pochłoniętych tlenków azotu i HNO_3. Analiza pozostałości w kolbie dawała możność określenia ilości i składu otrzymanego kwaśnego siarczanu amonowego.

Metody analityczne.

1) Substancje wzięte do reakcji.

Azotan amonowy. Stosowane przez nas sole miały odczyn obojętny; wobec tego zadawalnialiśmy się przeważnie oznaczeniem jednego ze składników, t. j. amonjaku, przyczem stosowaliśmy dwie metody: *a)* destylacji z ługiem, *b)* formaldehydową. W razie potrzeby oznaczano kwas azotowy w nitrometrze.

Kwas siarkowy. Oznaczano ciężar właściwy i sprawdzano wynik przez miareczkowanie.

2) Produkty reakcji.

Kwas azotowy. Dokładne określenie ilości i procentowości otrzymanego kwasu i tlenków azotu w nim rozpuszczonych nastręczało najwięcej trudności; dopóki nie opracowano ścisłych metod badania tego kwasu, błędy doświadczalne dochodziły do 3%.

Pierwsze pomiary prowadzono w ten sposób, że zawartość kolbki Erlenmeyera (20—25 *gr* kwasu) wlewano do kolby miarowej na 250 cm^3 i po ostudzeniu dopełniano wodą do kreski; następnie brano 25 lub 10 cm^3 roztworu i miareczkowano $\frac{n}{2}$ $NaOH$. W drugiej próbce oznaczano zawartość N_2O_4 zapomocą $KMnO_4$, wkraplając z biurety roztwór kwasu azotowego o poszukiwanej zawartości N_2O_4 do ogrzanego roztworu $KMnO_4$ (o znanem mianie i zawartości $KMnO_4$), zakwaszonego $2n$ H_2SO_4. Oznaczanie N_2O_4

prowadzono zawsze ściśle w jednakowych warunkach, wtedy tylko można liczyć na dokładność metody; oznaczanie to należy wykonywać zaraz po doświadczeniu, ponieważ dłuższe stanie wpływa na zmniejszenie zawartości N_2O_4.

Oznaczanie N_2O_4 dawało stale zgodne wyniki; natomiast podany powyżej sposób oznaczania HNO_3 okazał się nieścisły i prowadzący do dużych strat. Przy przelewaniu i rozcieńczaniu kwasu uchodzą pary HNO_3 i tlenki azotu. Zapewne niższe od naszych wydajności w pracy Kamieniobrodzkiego spowodowane były po części stratami przy oznaczaniu kwasu.

Dla uniknięcia strat zastosowaliśmy narazie metodę ampułkową. Napełniano ampułkę z rurką włoskowatą (o pojemności około 2 *gr*, na wzór ampułek używanych przy analizie elementarnej cieczy) kwasem z kolbki Erlenmeyera, wsuwano do kolby z 200 cm^3 wody, umieszczonej w kąpieli ziębiącej, rozbijano koniec ampułki i po skłóceniu miareczkowano. Temperatura wynosiła tu 5°—10°, źródła strat przy przelewaniu zostały całkowicie usunięte.

Metoda ta była jednakowoż żmudna i prócz tego nie uwzględniała gazów zebranych w kolbkach Erlenmayera, do których spuszczano kwas z odbieralnika. Wobec tego opracowano jeszcze inny sposób, który dał bardzo dobre wyniki. Do zlewki o pojemności 200 cm^3 wlewano około 50 cm^3 wody i wstawiono ją do mieszaniny oziębiającej. Następnie brano kolbkę Erlenmeyera z kwasem, odwracano ją szyjką na dół i pogrążano szyjkę z koreczkiem do wody. Dzięki odpowiednim ruchom koreczek wypada i kwas wlewa się do wody w ten sposób jednak, że powietrze zzewnątrz nie znajduje dostępu do kolbki. Dzięki starannemu chłodzeniu pary HNO_3 i tlenki azotu nie wydzielają się ze zlewki. Natomiast w kolbce mamy obłoki pary i brunatne dymy tlenków azotu. By je przeprowadzić do roztworu bez strat, wprowadzamy do szyjki od dołu haczykowato zakrzywioną i zwężoną w końcu rurkę szklaną, przez którą dopuszczamy ze zbiornika umieszczonego wysoko strumyczek wody destylowanej, która rozpuszcza tlenki. Świadczy o tem zmiana barwy gazów. By rozpuścić również NO dopuszczamy powietrze przez uniesienie na chwilkę kolbki nad poziom cieczy i spłókujemy znowu wodą. Manipulację tę kilkakrotnie powtarzamy, poczem stwierdzamy (po zapachu), że wszystkie praktycznie tlenki zostały zaabsorbowane. Zawartość zlewki przelewamy do kolby miarowej i analizujemy, jak zwykle.

A n a l i z a   p ł y n ó w   a b s o r b u j ą c y c h. Oznaczamy przez miareczkowanie ilość $NaOH$, zużytą do absorbcji, a prócz tego zapomocą $KMnO_4$ ilość azotynów.

A n a l i z a   p o z o s t a ł o ś c i   w   k o l b i e. Pozostałość tę rozpuszczamy w wodzie. Czynimy to już w kolbie destylacyjnej na zakończenie doświadczenia z dwóch powodów. Po pierwsze chcemy w ten sposób przeprowadzić do odbieralnika tę część HNO_3, która skrapla się w szyjce kolby i w hełmie, po drugie dopiero po ochłodzeniu w ten sposób aparatury możemy odkręcić

szlif w szyjce kolby. Dopuszczając bardzo ostrożnie wodę przez wkraplacz w ostatniej fazie doświadczenia, gdy temperatura jest wysoka (przyczem jednocześnie wprowadzamy do kolby więcej powietrza i, drogą zamknięcia kranu łączącego flaszkę Woulffa z atmosferą, zwiększamy depresję), wywołujemy w pierwszej chwili gwałtowne parowanie tej wody, która po drodze do odbieralnika zabiera ze sobą zawieszone na ściankach krople kwasu. Otrzymany w kolbie roztwór badamy na zawartość HNO_3 (brucyna, dwufenylamina) i HNO_2 (naftylamina wobec kwasu octowego i sulfanilowego), następnie przeprowadzamy do kolby miarowej i w jednej próbce, wziętej stamtąd, oznaczamy NH_3 przez destylację z ługiem, w drugiej wagowo zawartość SO_3 w postaci $BaSO_4$.

W doświadczeniach naszych nie znajdywaliśmy w pozostałości w kolbie kwasu azotowego i azotawego, co oznacza, że proces był doprowadzony do końca.

Badanie reakcji w warunkach jak najbardziej korzystnych.

W doświadczeniach wstępnych stwierdzono, że gdy nalejemy do zlewki, w której znajduje się azotan amonowy kwasu siarkowego, to wywiązuje się ciepło i ukazują się pary kwasu. Tak np. wlano 357 *gr* H_2SO_4 do zlewki z 250 *gr* NH_4NO_3; temp. podniosła się z 19^0 na 56^0, a gdy przez mieszaninę przepuszczono powietrze do 62^0. Początek destylacji w kolbie pod ciśnieniem 500 *mm* rtęci stwierdzono w 109^0, pod ciśnieniem 300 *mm* w 98^0.

Poniżej podajemy w streszczeniu protokuły szeregu wykonanych doświadczeń z krótkiemi uwagami; mniej ważne spostrzeżenia, dotyczące przebiegu procesu, uwzględnimy we wnioskach ogólnych.

Pierwsze 3 doświadczenia wykonano z NH_4NO_3 i H_2SO_4 chemicznie czystym (Kahlbauma), do doświadczeń następnych stosowano saletrę amonową z Chorzowa (99·35% NH_4NO_3, 0·38% SiO_2, ślady Fe, 0·2% H_2O) i kwas techniczny z fabryki Kijewski i Scholtze 92,43%-owy, przesączony przez ziemię okrzemkową. Brano kwasu nieco więcej (1·1) niż wypada z równania

$$NH_4NO_3+H_2SO_4=NH_4HSO_4+HNO_3,$$

podczas doświadczeń przepuszczano powietrze w ilości 1—2 pęcherzyków na sekundę.

Doświadczenie I.

250 *gr* NH_4NO_3 (98·8%) 356,87 *gr* H_2SO_4 (94·45%)[1]

Nr. frakcji	Ciśnienie	Temper.	% HNO_3	Moc kwasu z %	Uwagi
1	410	113—115	3·5	66·7	kwas żółty
2	400	115—120	48·4	96·6	

[1]) Rubryka % HNO_3 podaje, jaką część teoretycznej wydajności HNO_3 zebrano w danej frakcji. W uwagach podajemy % N_2O_4 obliczony na wydajność teoretyczną. W rubryce płóczki podajemy % teoretycznej ilości HNO_3 znaleziony w aparatach absorbcyjnych i wodzie od przemywania odbieralnika.

Nr. frakcji	Ciśnienie	Temper.	% HNO_3	Moc kwasu z %
3	408	120–130	9·1	96·3
4	410	130—140	13·2	95·4
5	405	140—150	9·1	88·8
6	400	150—160	5·0	89·8
7	400	160—200	5·7	64·6
8	400	200–210	1·2	41·3
Płóczki			0·8	
Ogółem HNO_3			(96·0)	
„ NH_3			98·8	

W doświadczeniu tem nie mierzono czasu trwania destylacji poszczególnych frakcyj. Kwas siarkowy dodano przed rozpoczęciem ogrzewania, ogrzewano względnie szybko. Stosowano nie dość ścisłe metody analizy, rzeczywista wydajność HNO_3 była niewątpliwie wyższa, bliska wydajności NH_3.

Doświadczenie II (kwas i sól jak wyżej).

Nr. frakcji	Czas trwania w minutach	Ciśnienie	Temper.	% HNO_3	Moc kwasu z %	Uwagi
1	16	302–330	98–110	38·5	96·5	kwas
2	11	308–306	110—130	31·9	99·0	czysty
3	14	310–309	130—160	19·1	96·7	
4	25	305—303	160–180	4·3	93·4	
5	27	300—282	180—200	1·0	42·2	
6	35	270—150	200–210	ślady	—	
Płóczki				1·2		
Ogółem HNO_3				(96·0)		
„ NH_3				99·1		

I to doświadczenie prowadzono dość szybko; dzięki zmniejszeniu ciśnienia otrzymano pomimo to czystszy i mocniejszy kwas. I tu nie stosowaliśmy jeszcze ścisłych metod analitycznych, wobec czego część straty przypisać należy błędom analitycznym.

Doświadczenie III (ilości kwasu i soli jak wyżej).

Nr. frakcji	Czas trwania w minutach	Ciśnienie	Temper.	% HNO_3	Moc kwasu z %	Uwagi
1	17	400	103—107	12·0	99·32	Kwas
2	8	401	107–109	11·7	99·84	czysty
3	23	400	109–120	28·2	99·82	0·22 % N_2O_4
4	17	398	120–130	17·6	99·68	
5	20	400	130—150	15·8	97·32	
6	20	400	150—210	12·4	81·97	
Płóczki				0·5		
Ogółem HNO_3				98.2		
„ NH_3				98·9		

Połowę kwasu dodano przed doświadczeniem, resztę wkraplano przez pierwsze 75 minut. Analizę HNO_3 przeprowadzono prawidłowo. Pomimo że, jak się okazało później, wkraplanie części kwasu podczas doświadczenia nie jest korzystne, wyniki tego doświadczenia są bardzo dobre. Zawdzięczamy to równomiernemu, powolnemu prowadzeniu procesu.

W doświadczeniu IV zastosowano po raz pierwszy saletrę amonową techniczną z Chorzowa i kwas techniczny. Destylacja zaczęła się w temp. 400° pod ciśnieniem 400 *mm*, musieliśmy ją jednak przerwać, ponieważ od samego początku destylacji stwierdzono zjawisko

silnego pienienia, a po przejściu 4 frakcyj ciecz przerzuciło do odbieralnika. Przekonano się, że zmniejszanie ciśnienia sprzyja pienieniu.

Chcąc uniknąć trudności, wywołanych pienieniem się cieczy, zastosowaliśmy w doświadczeniu następnem mniejszą próżnię.

Doświadczenie V.

250 *gr* saletry amonowej z Chorzowa i 344·6 *gr* H_2SO_4 (97·2%)

Nr. frakcji	Czas trwania	Ciśnienie	Temper.	% HNO_3	Moc kwasu %	Uwagi
1	12	553	153—175	19·4	82·3	Kwas żółty
2	8	550	175—176	29·2	88·8	
3	10	545	176—185	35·9	90·8	1·37 % N_2O_4
4	10	550	185—205	7·1	95·5	
5	20	540	205—230	0·8	36·7	
Płóczki				3·7		
Ogółem HNO_3				96·1		
„ NH_3				98·0		

Połowę kwasu dodano przed doświadczeniem, resztę wkraplano przez pierwsze $1/2$ godziny. Wskutek wyższego ciśnienia i związanej z tem wyższej temperatury, a także wskutek szybkiego prowadzenia procesu, mamy tu znaczny rozkład HNO_3 na tlenki azotu, który znajduje swój wyraz w dużej ilości produktów w płóczkach, jak również N_2O_4. Skutkiem tego otrzymaliśmy kwas słabszy; wydajność zmniejszyła się również, aczkolwiek w stopniu nieznacznym. W doświadczeniu tem wzięto mocniejszy niż zwykle H_2SO_4.

W doświadczeniu VI zastosowano jeszcze wyższe ciśnienie 650 *mm* i jeszcze szybsze ogrzewanie; H_2SO_4 dodano w całości na początku doświadczenia. Wpłynęło to na obniżenie temperatury, w której zaczęła się destylacja. Jednakowoż zbyt szybki bieg destylacji, spowodował gwałtowne pienienie i przerzucenie cieczy do odbieralnika.

Doświadczenie VII.

250 *gr* saletry z Chorzowa i 362·5 H_2SO_4 technicznego (92·43%)

Nr. frakcji	Czas trwania	Ciśnienie	Temper.	% HNO_3	Moc kwasu %	Uwagi
1	5	400	117—121	14·9	91·6	
2	5	400	121—126	16·8	92·3	0·31% N_3O_4
3	7	400	126—127	16·1	93·5	
4	8	400	127—130	15·5	92·9	
5	11	400	130—135	15·3	92·5	
6	11	300—200	135—210	15·8	57·19	
Płóczki				1·3		
Ogółem HNO_3				95·7		
„ NH_3				97·9		

Połowę H_2SO_4 dodano przed doświadczeniem, resztę wkraplano stopniowo. Warunki doświadczenia były zbliżone do doświadczenia III z tą tylko różnicą, że ogrzewano szybciej i że H_2SO_4 był nieco słabszy. Odbiło się to ujemnie na wydajności i na mocy kwasu.

Doświadczenie VIII.

100 *gr* NH_4NO_3 z Chorzowa i 145 *gr* H_2SO_4 technicznego (92·9%)

Nr. frakcji	Czas trwania	Ciśnienie	Temper.	% HNO_3	Moc kwasu %	Uwagi
1	5	400	117—173	45·2	98·0	
2	5	400	173—195	46·7	98·3	0·67% N_2O_4
3	10	410	195—200	4·3	55·6	
Płóczki				1·3		
Ogółem HNO_3				97·5		
„ NH_3				97·9		

By uniknąć trudności wywołanych pienieniem, zastosowano znacznie mniejsze ilości substancyj reagujących. 1/3 kwasu dodano z góry, resztę wkraplano przez pierwsze 10 minut. Pomimo względnie szybkiego prowadzenia procesu (nawet jeśli uwzględnić zmniejszone ilości substancyj), otrzymano wyniki niewiele gorsze, niż w doświadczeniu III. Widać więc, że zastosowanie produktów technicznych zamiast chemicznie czystych nie wpłynęło ujemnie na wyniki.

Badanie czynników wpływających ujemnie na wydajność i moc kwasu.

NH_4NO_3 i NH_4NO_2 rozkładają się przy ogrzewaniu; rozkład azotanu służy do otrzymywania N_2O, rozkład azotynu do otrzymywania czystego azotu. Zamiast NH_4NO_3 można wziąć również mieszaninę $(NH_4)_2SO_4$ i $NaNO_3$.

Ogrzewanie H_2SO_4, zawierającego rozpuszczone związki tlenowe azotu, z odpowiednią ilością siarczanu amonowego pozwala rozłożyć całkowicie na azot i wodę zarówno NH_3, jak i związki tlenowe. Należało się więc spodziewać poważnych strat przy zastosowaniu nieodpowiednich, co do temperatury przedewszystkiem, warunków działania H_2SO_4 na NH_4NO_3. Dokładne poznanie czynników, ujemnie wpływających na wydajność, ma duże znaczenie dla racjonalnego prowadzenia procesu technicznego.

Wstępne próby ustalenia warunków, w których następuje rozkład, polegały na wprowadzaniu NH_4NO_3 do H_2SO_4 w pewnej określonej temperaturze i na ogrzewaniu mieszaniny przez 10 minut i w tej temperaturze. We wszystkich doświadczeniach brano jednakowe ilości azotanu i jednakowe kwasu. Po doświadczeniu mieszaninę analizowano i obliczano straty NH_3.

Straty te wynosiły w procentach:

Temper.	100^0	180	200	220	240	260	280
Strata %	0	11·25	37·53	46·75	59·03	69·42	80·20

Celem bliższego zbadania wpływu temperatury i innych czynników, przeprowadziliśmy szereg destylacyj NH_4NO_3 z H_2SO_4 w aparaturze poprzedniej, jednakowoż w warunkach, które na podstawie podanych dotychczas wyników należało uważać za niesprzyjające dobrej wydajności.

Doświadczenie IX.

100 *gr* NH_4NO_3 z Chorzowa, 145 *gr* kwasu technicznego (92·43%)

Nr. frakcji	Czas trwania	Ciśnienie	Temper.	% HNO_3	Moc kwasu %	Uwagi
1	4	550	129—155	28·0	88·2	
1	7	550	155—180	24·2	88·1	1·45% N_2O_4
3	2	550	180—200	23·5	87·5	
4	15	550	200—230	16·6	72·7	
Płóczki				1·3		
Ogółem HNO_3				93·6		
„ NH_3				92·7		

W doświadczeniu tem dodano stopniowo całą ilość kwasu do saletry, ogrzanej uprzednio do 60^0, przyczem w chwili rozpoczęcia wlewania kwasu, temperatura kąpieli, ogrzewającej kolbę, wynosiła 170^0. Obserwowano obfite pary brunatne.

Doświadczenie X (jak wyżej).

Nr. frakcji	Czas trwania	Ciśnienie	Temper.	% HNO_3	Moc kwasu %	Uwagi
1	5	651	135—162	30·7	88·0	
2	5	650	162—190	19·3	86·5	1·48% N_2O_4
3	6	648	190—200	28·5	86·0	
4	7	650	200—230	13·6	76·3	
Płóczki				0·5		
Ogółem HNO_3				92·6		
„ NH_3				94·5		

W doświadczeniu tem dodano H_2SO_4 do saletry ogrzanej do 100°, ciśnienie było jeszcze większe, przez cały prawie czas doświadczenia było w kolbie mniej H_2SO_4, niż wynika z obliczenia na NH_4HSO_4.

Zwiększenie ciśnienia, podwyższenie wskutek tego temperatury i sposób dodawania kwasu, który mógł powodować lokalne podgrzewania, spowodował zmniejszenie wydajności i mocy kwasu w stopniu jednak niezbyt znacznym.

W 2 doświadczeniach następnych wkraplaliśmy mieszaninę ciekłą saletry z częścią H_2SO_4 (trzeba było uważać, by nie było strat przed wlaniem do kolby) do podgrzanej do wysokiej temperatury pozostałej ilości H_2SO_4. Brano tu 250 *gr* saletry z Chorzowa i 362·5 *gr* kwasu technicznego 92·43 %. W doświadczeniach tych nie było zupełnie pienienia się cieczy. W produktach lotnych reakcji stwierdzono nieco H_2SO_4, kwas ten ukazuje się już około 210° pod ciśnieniem 300 *mm*, około 220° pod ciśnieniem normalnem.

Doświadczenie XI.

Nr. frakcji	Czas trwania	Ciśnienie	Temper.	% HNO_3	Moc kwasu %	Uwagi
1	7	500	175—180	19·0	85·9	Kwas
2	8	495	180—190	13 5	75·6	ciemno-żółty
3	15	498	190—200	25·2	84·5	
4	37	502	200—210	26·9	80·5	
5	28	500	200—220	0·4	0·8	
Płóczki				1·8		
Ogółem HNO_3				86·8		
„ NH_3				85·7		

Do kolby przed doświadczeniem wlano 62·5 *gr* H_2SO_4 i ogrzano do 180°, resztę wkraplano wraz z NH_4NO_3.

Doświadczenie XII.

Nr. frakcji	Czas trwania	Ciśnienie	Temper.	% HNO_3	Moc kwasu %	Uwagi
1	24	425	207—220	32·7	70·9	
2	16	370	220—236	12·1	58·6	0·65% N_2O_4
3	15	390	236—243	16·9	63·0	
4	10	365	243—250	0·1	—	
Płóczki				5·3		
Ogółem HNO_3				67·1		
„ NH_3				65·1		

Do kolby wprowadzono odrazu 162·5 *gr* H_2SO_4 i ogrzano go do 207°, resztę kwasu w mieszaninie z saletrą wprowadzano stopniowo. W doświadczeniach tych szczególnie XII, zaznacza się jaskrawo ujemny wpływ wysokiej temperatury; uderza znaczna ilość tlenków azotu zaabsorbowanych w aparacie dziesięciokulkowym, wskazuje to na znaczny rozkład HNO_3 na tlenki azotu, które jednak wskutek dopuszczania powietrza, przechodzą przeważnie w azotany.

W doświadczeniach tych sprawdzano, czy NH_3 jako taki nie przechodzi do odbieralnika,

znaleziono go jednak zaledwie w śladach; straty HNO_3 i NH_3 są więc wywołane rozkładem na N_2 i H_2O.

Warto podkreślić, że w doświadczeniach XI i XII straty NH_3 były większe niż straty HNO_3 wbrew temu, co obserwowano poprzednio w doświadczeniach, prowadzonych w odmiennych warunkach.

Doświadczenie XIII miało za zadanie stwierdzenie wpływu jaki ma na wydajność za mała ilość H_2SO_4. Wzięto tu ilość H_2SO_4 odpowiadającą równaniu

$$2\,NH_4NO_3 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

Doświadczenie prowadzono pozatem w warunkach sprzyjających dobrej wydajności, t. j. wolno, bez przegrzewania cieczy i pod ciśnieniem 400 *mm*. Pienienie obserwowano słabsze, niż przy zastosowaniu nadmiaru H_2SO_4.

Doświadczenie XIII.

250 *gr* saletry z Chorzowa — 165·42 *gr* H_2SO_4 technicznego 91·9%.

Nr. frakcji	Czas trwania	Ciśnienie	Temper.	% HNO_3	Moc kwasu %	Uwagi
1	10	430	126—136	15·8	94·8	
2	11	425	136—146	16·1	91·7	0·78% N_2O_4
3	9	410	146—156	7·8	90·9	
4	12	435	156—180	8·9	86·4	
5	8	408	180—205	7·4	75·2	
Płóczki				7·5		
Ogółem HNO_3				63·5		
„ NH_3				84·2?		

Całą ilość kwasu dodano odrazu przed doświadczeniem. Uderzają duże różnice w stratach HNO_3 i NH_3. Straty są znaczne, widać więc, że dla uzyskania dobrej wydajności niezbędny jest nadmiar H_2SO_4. Moc otrzymanego HNO_3 jest dość wysoka, pomimo znacznego rozkładu (dużo tlenków azotu w płóczkach), tłumaczy się to zapewne tem, że temperatura podczas doświadczenia nie była wysoka, a i ilość dodanej w H_2SO_4 wody mniejsza.

Wnioski.

Na podstawie wykonanych doświadczeń, możemy wyprowadzić następujące wnioski:

1) Działając H_2SO_4 na NH_4NO_3 w stosunku conajmniej 1 mola H_2SO_4 na 1 mol NH_4NO_3 pod łatwem do zastosowania w technice ciśnieniem 400 *mm* rtęci, możemy z łatwością uzyskać wydajność przeszło 98% i otrzymać 85% powstałego kwasu azotowego o mocy 99%, resztę zaś o mocy przeszło 80%, o ile pracujemy powoli, unikamy niepotrzebnego przegrzewania i wahań ciśnienia.

2) Zbyt wysokie ogrzewanie, a tembardziej przekraczanie temp. około 200°, jak również stosowanie niedostatecznej ilości H_2SO_4 wpływa ujemnie zarówno na wydajność, jak i moc otrzymanego kwasu.

3) Zmniejszenie ciśnienia jest korzystne dla otrzymania czystego i mocnego kwasu, przedewszystkiem dzięki obniżeniu niezbędnej temperatury; stężenie wziętego do reakcji H_2SO_4 wywiera oczywiście również wpływ na stężenie otrzymanego HNO_3.

4) Najlepsze warunki pracy równomiernej mogłoby dać zastosowanie

systemu ciągłego, utrudnione jednakowoż wskutek konieczności pracy pod zmniejszonem ciśnieniem.

Superfosfaty amonowe.

Jak widzieliśmy powyżej, należy celem otrzymania dobrej wydajności HNO_3 przy rozkładzie azotanu amonowego kwasem siarkowym brać przynajmniej 1 mol H_2SO_4 na mol azotanu. W ten sposób otrzymujemy jako pozostałość po odpędzeniu HNO_3 kwaśny siarczan amonu z pewną niewielką ilością wolnego kwasu siarkowego. Najprostszem zastosowaniem tego produktu byłoby użycie go bezpośrednio do fabrykacji superfosfatów amonowych [1]).

Oczywiście nie może być mowy o stosowaniu stałego w zwykłych warunkach kwaśnego siarczanu; prowadzenie reakcji z fosforytami powyżej temperatury jego topliwości, a więc około 150°, byłoby również technicznie niedogodne. Wypróbowaliśmy dwa inne sposoby. Pierwszy polegał na dodawaniu do kwaśnego siarczanu wody w takiej ilości, by otrzymać breję, z którą łatwoby było manipulować. Okazało się, że ilość wody, jaką w tym celu dodać należy, jest większa, niż ilość potrzebna do reakcji według równania

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 + aq = CaH_4(PO_4)_2H_2O + 2\,CaSO_4\ 2\,H_2O$$

i że wobec tego trzebaby produkt otrzymany suszyć. Ilość wody potrzebnej dla otrzymania odpowiedniej breji można jednak zmniejszyć, dodając prócz wody, mocnego kwasu siarkowego. Dalszem rozwinięciem tej myśli był sposób drugi, który polegał na dodawaniu nadmiaru H_2SO_4 po odpędzeniu HNO_3 odrazu do kolby, w której odbywała się reakcja; w tym przypadku wody osobno nie wprowadzano; oczywiście otrzymywano superfosfaty o mniejszej zawartości NH_3, niż według metody pierwszej.

Reakcję kwaśnego siarczanu z fosforytem prowadziliśmy w słoiku ze szkła grubościennego z mieszadłem szklanem. Mieszano aż do chwili, gdy całkowicie przerobione ciasto, rosnące wskutek wydzielania się gazów fluorowych nie zaczęło powoli opadać. Trwało to 5—10 minut. Potem przenoszono zawartość słoja na parownicę porcelanową i pozostawiano na 24 godzin. W razie potrzeby suszono w specjalnie skonstruowanej suszarni w strumieniu gorącego powietrza o temp. 105° przy wejściu, 60° przy ujściu. Produkt krajano i rozdrabniano w moździerzu.

Doświadczenia nasze miały charakter orjentacyjno-jakościowy, to też zadowalnialiśmy się oznaczeniem głównych tylko składników w fosforytach, przedewszystkiem P_2O_5. Na podstawie takiej niepełnej analizy obliczaliśmy w przybliżeniu potrzebne do reakcji ilości substancyj.

Obliczony w ten sposób stosunek składników, zmienialiśmy w pewnych niewielkich granicach, chcąc ustalić wpływ tych zmian na własności produktu

---

[1]) Por. Mościcki. Przemysł Chem. 9. 235 (1925).

ostatecznego. Produkt ten analizowaliśmy według norm przyjętych dla analizy nawozów fosforowych.

Pierwszą serję doświadczeń wykonaliśmy według pierwszego, powyżej naszkicowanego sposobu. Stosowano syrop kwaśnego siarczanu o składzie 12,37% NH_3, 71·27% H_2SO_4 i 16,36% H_2O; kwas siarkowy 92·4%, mączkę fosforytową o 28·05% P_2O_5. Obliczono, że na reakcję z fosforanami potrzeba 108,7 *gr* kwaśnego siarczanu o składzie powyższym na 100 *gr* fosforytu, w rzeczywistości potrzeba więcej, ponieważ w rachunku nie uwzględniono innych składników fosforytu.

Nr. próby	Ilość mączki fosfor.	Ilość kwaśnego siarczanu	Ilość H_2SO_4	Skład produktu: P_2O_5 rozp. w H_2O	Skład produktu: NH_3
1	50	50	—	10·62	6·01
2	50	25	10	12·05	3·43
3	50	50	10	11·64	5·80

W doświadczeniach 1 i 2 było zamało kwasu; wobec tego dość znaczna część P_2O_5 pozostała w formie nierozpuszczalnej w wodzie. Otrzymano tu odrazu produkt sypki, nie wymagający suszenia.

W doświadczeniu 3 było napozór kwasu za dużo, w rzeczywistości zapewne ilość w sam raz odpowiednia. Otrzymano tu produkt dobry co do składu, zbliżony do superfosfatów, wytwarzanych przez zmieszanie superfosfatu zwykłego z siarczanem amonowym. Ujemną stroną w tem doświadczeniu była konieczność długiego suszenia; wada ta powtarza się we wszystkich doświadczeniach, w których brano ilość teoretyczną, lub mały nadmiar kwasu, skądinąd niezbędny, by o ile możności cały P_2O_5 przeprowadzić w związki rozpuszczalne w wodzie.

W tablicy następnej zestawiono doświadczenia, prowadzone z dwoma różnemi fosforytami i kwaśnym siarczanem amonowym, przeprowadzonym w stan ciekły przez dodanie nadmiaru H_2SO_4. Skład kwaśnego siarczanu był następujący: 81·5% H_2SO_4, 8·5% NH_3, 10·0% H_2O.

Według obliczeń przybliżonych wypada na 100 *gr* mączki fosforytowej 35·2% blisko 150 *gr*, na 100 *gr* mączki 28·05% przeszło 120 *gr* takiego produktu.

Nr. próby	Procentowość mączki	Ilość mączki	Ilość kwaśnego siarczanu	Skład produktu: % P_2O_5 ogólny	Skład produktu: % P_2O_5 rozp. w kwasie cytrynowym	Skład produktu: % P_2O_5 rozp. w H_2O	Skład produktu: % NH_3
1	28·05	50	80	—	—	—	—
2	28·05	100	100(+5H_2O)	15·61	13·71	11·58	4·37
3	28·05	100	100	15·26	13·60	12·05	4·44
4	35·21	100	150	—	—	—	—
5	35·21	100	100	17·31	14·80	11·68	4·30
6	35·21	100	85	20·25	16·62	11·87	3·60
7	35·21	100	75	20·29	15·90	11·54	3·70

Ilość wolnego kwasu wahała się od 0·4—0·7%.

W doświadczeniach 1 i 4, w których wzięto za dużo kwaśnego siarczanu, a więc za dużo H_2SO_4 otrzymano produkty kwaśne, których nawet normalnie wysuszyć nie było można. Dodając mączki kostnej, można otrzymać z produktów tych produkt suchy i sypki, trzeba jednak wziąć mączki tyle, że część P_2O_5 pozostaje w gotowym produkcie w formie nierozpuszczalnej w wodzie.

W doświadczeniach pozostałych, w których mączka fosforytowa była w nadmiarze, otrzymano odrazu produkty suche i sypkie, ale dość znaczna część P_2O_5 była w postaci nierozpuszczalnej w wodzie, aczkolwiek częściowo rozpuszczalnej w kwasie cytrynowym.

Widać stąd, że reakcja kwaśnych siarczanów z mączką fosforytową w warunkach naszych doświadczeń nie przebiega tak łatwo do końca, jak reakcja fosforytów z H_2SO_4. Stosując lepsze mieszanie i dłużej pozostawiając superfosfat w komorze do dojrzenia, co wydaje się koniecznem również ze względu na reakcje pomiędzy $CaH_4(PO_4)_2$ i siarczanem amonowym, możnaby jednak zapewne otrzymać produkty najbardziej cenne t. j. nie zawierające wolnego kwasu, P_2O_5 zaś prawie całkowicie w postaci rozpuszczalnej w wodzie.

Rèsumé.

Il a été établi que dans des conditions appropriées on peut obtenir, en prenant plus d'une molécule de H_2SO_4 pour une molécule de NH_4NO_3, du HNO_3 dont le rendementest supérieur à 98%, et que 85% environ de l'acide obtenu peuvent avoir une concentration de 99% de HNO_3, tandis que la concentration des autres portions en aurait environ 80%.

Les températures trop élevées, savoir les températures à partir de 180° environ, ainsi que les trop grandes vitesses de destillation accompagnées de surchauffage local diminuent le rendement et affaiblissent la concentration du HNO_3.

Plus la pression est petite d'autant plus concentré est l'acide obtenu; la pression de 400 *mm Hg*, facile à obtenir au moyen d'installations techniques, suffit pour donner de bons résultats.

Le NH_4HSO_4 obtenu pendant la réaction peut servir à la fabrication des superphosphates d'ammoniaque. Pour liquéfier le NH_4HSO_4 pendant qu'il agit sur le phosphate, il suffit d'ajouter de l'eau en une quantité dépassant de très peu la quantité qui se combine ensuite avec les sels pendant le procès de leur cristallisation, ou bien encore on peut ajouter du H_2SO_4 en excès au NH_4HSO_4, et on obtient alors des produits plus pauvres en N_2.

Z Zakładu Technologji Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej.

WACŁAW LEŚNIAŃSKI i KAROL KATZ.

OKREŚLENIE WARTOŚCI OPAŁOWEJ GAZU ZIEMNEGO NA PODSTAWIE WYNIKÓW ANALIZY.

Bezpośrednie oznaczenie wartości opałowej małych próbek gazu ziemnego wymaga użycia specjalnych aparatów, niezawsze dostępnych. Powszechnie

stosowane kalorymetry Junkersa nie dają się tu użyć, z powodu małej objętości gazu będącego do dyspozycji. Ponieważ jednak analiza spalinowa gazu jest stosunkowo łatwa do wykonania i da się przeprowadzić dość ściśle przy bardzo małych ilościach gazu, przeto w szeregu wypadków, gdy chodziło o podanie wartości opałowej badanej próby, nie mogąc użyć metody kalorymetrycznej, posługiwaliśmy się określeniem wartości opałowej na podstawie przeliczenia wyników analizy. Chcąc się upewnić, czy uzyskane tą drogą daty są wystarczające, poddaliśmy to zagadnienie bliższemu rozpatrzeniu.

W znanem zbiorowem dziele Engler'a i Höfer'a[1]) o ropie naftowej podaje E. Czakó, że „przy gazach ziemnych, zawierających także wyższe homologi metanu, obliczenie wartości opałowej na podstawie wyników analizy gazowej nie jest dotąd możliwe, a wartość opałowa gazu może być oznaczona w sposób pewny tylko na drodze doświadczalnej". Stanowisko takie, ściśle biorąc, jest zupełnie słuszne; jeśli jednak weźmiemy pod uwagę pewne założenia upraszczające, możemy w tym wypadku z wystarczającą dokładnością określać wartość opałową na podstawie zwyczajnej analizy gazowej.

W toku niżej przytoczonych rozważań przyjęliśmy następujące założenia, celem uproszczenia:

1. Gazy ziemne nie zawierają (przynajmniej w znaczniejszych ilościach) węglowodorów innych szeregów, prócz nasyconych. Słuszność tego założenia potwierdza E. Czakó[2]); stwierdziliśmy to również niejednokrotnie przy rozbiorach krajowych gazów ziemnych.

2. Ciepło spalenia węglowodorów szeregu homologicznego wzrasta, jak wiadomo dla każdego członu tego szeregu o stałą wielkość K, przy przeliczeniu na cząsteczkę gramową[3]).

3. Objętości cząsteczkowe gazów metanowych są w przybliżeniu równe. Przypuszczenie to jest tembardziej usprawiedliwione, że w danym wypadku chodzi głównie o metan, który z natury rzeczy jest przeważającym składnikiem węglowodorowej części gazów ziemnych; dalsze homologi występują w coraz mniejszych ilościach w miarę wzrostu ich ciężaru cząsteczkowego, a wskutek tego ich ciśnienie cząstkowe jest niewielkie tak, że zbliżają się one tem bardziej do gazów idealnych.

Chcąc ustawić wzór umożliwiający obliczenie wartości opałowej przeprowadzamy poniższe rozumowanie.

Załóżmy, że w skład mieszaniny gazowej wchodzą węglowodory w następujących odsetkach objętościowych: $A\%\ CH_4$, $B\%\ C_2H_6$, $C\%\ C_3H_8$ i t. d. oraz $R\%$ reszty niewęglowodorowej; zatem

$$A + B + C + \ldots\ldots = 100 - R.$$

---

[1]) Das Erdoel, 4, 218. (Lipsk, 1916).

[2]) Dyssertacja, 19. (Karlsruhe, 1913).

[3]) N. p. W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Ch., **II. 1**, 375 (Lipsk, 1910).

Objętości cząsteczkowe poszczególnych homologów niech będą V_a, V_b i t. d. Ich cząsteczkowe ciepło spalenia oznaczmy symbolami W_a, W_b i t. d. Ilość CO_2 powstającego przez spalenie węglowodorów zawartych w 100 cm^3 mieszaniny badanej niech wynosi $P\ cm^3$, a jego objętość cząsteczkowa V_p.

Ciepło wydzielone przy spaleniu 1000 cm^3 takiej mieszaniny powinno wyrażać się zatem równaniem:

$$(1)\quad Q = 10 \cdot \left(W_a \cdot \frac{A}{V_a} + W_b \cdot \frac{B}{V_b} + W_c \cdot \frac{C}{V_c} + \ldots\ldots\right) \text{ kal. gramowych.}$$

Uwzględniając równania reakcji spalenia węglowodorów według ogólnego typu:

$$C_n H_{2n+2} \longrightarrow n\, CO_2 + (n+1)\, H_2O$$

otrzymujemy dla ilości bezwodnika węglowego, powstałego z 100 cm^3 gazu, wyrażenie:

$$(2)\qquad P = V_p \cdot \left(\frac{A}{V_a} + 2\frac{B}{V_b} + 3\frac{C}{V_c} + \ldots\ldots\right)\ cm^3.$$

W następstwie założenia podanego na wstępie, w punkcie 2, możemy przyjąć

$$W_a = W;\ W_b = W + K;\ W_c = W + 2K, \text{ i t. d.}$$

Po wstawieniu tych wartości do równania (1) i uporządkowaniu wyrazów, otrzymamy wzór

$$(3)\qquad Q = 10\, W\left(\frac{A}{V_a} + \frac{B}{V_b} + \frac{C}{V_c} + \ldots\ldots\right) + $$
$$+ 10\, K\left(\frac{B}{V_b} + 2\frac{C}{V_c} + 3\frac{D}{V_d} + \ldots\ldots\right).$$

Po pomnożeniu równania (2) obustronnie przez $\frac{10\,K}{V_p}$ i stosownem uporządkowaniu dostajemy

$$(4)\qquad \frac{10\,K}{V_p} \cdot P = 10\, K\left(\frac{A}{V_a} + \frac{B}{V_b} + \frac{C}{V_c} + \ldots\ldots\right) + $$
$$+ 10\, K\left(\frac{B}{V_b} + 2\frac{C}{V_c} + 3\frac{D}{V_d} + \ldots\ldots\right).$$

Przez odjęcie równania (4) od (3) mamy

$$(5)\quad Q - \frac{10\,K}{V_p} \cdot P = 10\left(W - K\right) \cdot \left(\frac{A}{V_a} + \frac{B}{V_b} + \frac{C}{V_c} + \ldots\ldots\right).$$

Jeżeli w myśl założenia, wymienionego wyżej, w punkcie 3 przyjmiemy, że objętości cząsteczkowe składników mieszaniny węglowodorowej są jednakowe (równe V), możemy ostatnie równanie przekształcić w ogólny wzór na t. zw. „górną wartość opałową“:

$$(6)\qquad Q = \frac{10\,K}{V_p} \cdot P + \frac{10\,(W - K)}{V} \cdot \left(100 - R\right).$$

Celem obliczenia t. zw. „dolnej wartości opałowej“ uwzględnijmy cząsteczkowe ciepło parowania wody q. Biorąc pod uwagę równanie reakcji spalenia i licząc na każdą cząsteczkę powstającej wody wartość q, otrzymamy dla 1000 cm^3 mieszaniny sumę potrąceń:

$$\Sigma_q = 10\, q \left(2 \frac{A}{V_a} + 3 \frac{B}{V_b} + 4 \frac{C}{V_c} + \ldots\ldots\right).$$

Po przekształceniu tego wyrażenia i odjęciu od niego równości (2) uzyskujemy poprawkę ze względu na parowanie wody:

$$(7) \qquad \Sigma_q = \frac{10\, q}{V_p} \,.\, P + \frac{10\, q}{V} \,.\, \left(100 - R\right).$$

Odejmując to równanie od równania (6) otrzymuje się wzór na „dolną wartość opałową“

$$(8) \qquad Q' = \frac{10\,(K - q)}{V_p} \,.\, P + \frac{10\,(W - K - q)}{V} \,.\, \left(100 - R\right).$$

Rozważmy teraz, jakie wartości należy wstawić za wielkości stałe: W, K, V, V_p i q, wymienione w ogólnych wzorach (6) i (8).

Dla ustalenia wartości liczbowej W i K oparliśmy się na doświadczeniach J. Thomsen'a[1]), gdyż jego metoda pomiarowa najbardziej odpowiada warunkom spalania gazów w technice. Przyjęto zatem:

		$W—nK$
W_a	211930	
		158510
W_b	370440	
		317280
W_c	529210	
		475260
W_d	687190	
		635180
W_e	847110	

Na średni przyrost K przypada więc 158623 *kal.* Odstępstwa tej średniej od danych Thomsena wahają od — 0·5 do + 0·7 %. Dla stałej W przyjmujemy wartość znalezioną dla metanu t. j. 211930 *kal.*

Wartość średniej objętości cząsteczkowej V można uważać za funkcję stosunku $\frac{P}{100 - R}$ i wyrazić równaniem

$$V = 22568 - 203 \,.\, \frac{P}{100 - R}$$

Wartości V dla czterech pierwszych członów, obliczono z ciężarów właściwych:

---

[1]) Thermochem. Unters. **4**, 49—55 (Lipsk, 1886); por. opinję W. A. Rotha w dziele J. Houben, Die Methoden d. org. Ch. **1**, 951 (Lipsk, 1921).

metanu	0,0007168 [1])	$V_a = 22366$
etanu	0,0013562 [1])	$V_b = 22156$
propanu	0,0020200 [2])	$V_c = 21814$
butanu	0,0026725 [3])	$V_d = 21735$

Wreszcie objętość cząsteczkową dwutlenku węgla obliczono z jego ciężaru właściwego 0·0019768 [4]) przyjmując $V_p = 22258$, zaś cząsteczkowe ciepło parowania wody $q = 10710$ [5]) *kal.*

Wyprowadzone wyżej wzory (6) wzgl. (8) uzupełniono nakoniec spółczynnikami dla wodoru i tlenku węgla, jako składników towarzyszących niekiedy. Przyjęto w tym celu ciepło spalenia wodoru 68360 [6]) *kal.* i jego objętość cząsteczkową 22429 [7]) cm^3. Dla tlenku węgla odnośne stałe wynoszą 67960 [8]) *kal.* oraz 22393 [9]) cm^3.

Na tych podstawach ustalono wzory ostateczne:

(9) $$Q = 71{\cdot}266\,p + 533070\,\frac{w}{V} + 30{\cdot}48\,h + 30{\cdot}35\,c$$

Kal/m^3 przy $t = 0^0\,C$ i $b = 760\ mm$ Hg.

(10) $$Q' = 66{\cdot}454\,p + 425970\,\frac{w}{V} + 25{\cdot}71\,h + 30{\cdot}35\,c \qquad Kal/m^3$$

gdzie p wyraża ilość cm^3 CO_2 otrzymanych przez spalenie węglowodorów zawartych w 100 cm^3 badanego gazu, $w = 100 - R$ procentową zawartość węglowodorów, h wodoru, zać c odsetek tlenku węgla.

Dla sprawdzenia tych wzorów przeliczmy wyniki dla czystych węglowodorów.

a) 100 cm^3 metanu powinno dać $p = 99{\cdot}51\ cm^3$, $w = 100\ cm^3$; stąd według wzorów

$Q = 9475{\cdot}1$	zamiast 9475·5 *kal.*	Różnica	— 0·4
$Q' = 8517{\cdot}3$	„ 8517·8 „	„	— 0·5

b) 100 cm^3 etanu powinno dać $p = 200{\cdot}9\ cm^3$, $w = 100\ cm^3$; stąd wylicza się

$Q = 16724{\cdot}2$	zamiast 16719·6 *kal.*	Różnica	+ 4·6
$Q' = 15274{\cdot}2$	„ 15269·5 „	„	+ 4·7

c) 100 cm^3 propanu powinno dać $p = 306{\cdot}1$, $w = 100\ cm^3$; zatem

$Q = 24242{\cdot}7$	zamiast 24260·1 *kal.*	Różnica	— 17·4
$Q' = 22281{\cdot}8$	„ 22296·2 „	„	— 14·4

---

[1]) Baume, Perrot, J. chim. phys. **7**, 370 i 372 (1906).
[2]) Timmermans, J. chim. phys. **18**, 133 (1920).
[3]) Tenże, Bull. soc. chim. Belg. **25**, 300 (1911).
[4]) Guye, Pintza. Mém. de Genève, **35**, 569 (1908).
[5]) Dieterici, Ann. Phys. **16**, 912 (1905).
[6]) Roth, Z. Elektrochem. **26**, 290 (1920).
[7]) Na podstawie c. gat. 0·00008987, Morley, Z. physik. Chem. **20**, 271 (1896).
[8]) Thomsen, l. c. **2**, 289 (1882).
[9]) Na podstawie c. gat. 0·0012504, Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London, **62**, 204 (1898).

Przyjmując, że przy analizie gazowej systemem Ubbelohde-Czakó możemy popełnić w oznaczeniu *p* i *w* błąd do 1%, możemy wnosić, że wyliczone wartości opałowe będą odbiegać od rzeczywistych o około 100 *kal*, co wobec wartości zwyczajnie leżących około 10000 *kal* stanowi błąd 1%.

Chcąc przekonać się o praktycznej nadatności wyprowadzonych wzorów wykonaliśmy pomiary wartości opałowej próby gazu ziemnego zapomocą kalorymetru Junkers'a, oraz przeprowadziliśmy analizę tego gazu. Użyto w tym celu gazu, pobranego z fabryki gazoliny Sp. Akc. „Gazolina" w Borysławiu, a pomieszczonego w flaszce stalowej pod ciśnieniem około 20 atm.

Doświadczenia wykonano według wskazówek podanych w dziele H. Strache'go [1]), kładąc nacisk na uwzględnienie wymaganych korektur. Pomiar temperatury wody w kalorymetrze odbywał się zapomocą termometrów sprawdzonych cechowanym termometrem normalnym. Oprócz zwyczajnych pomiarów t. j. temperatury wody dopływającej i odpływającej, ciśnienia barometrycznego i nadwyżki ciśnienia gazu, objętości gazu według wskazań gazomierza, wagi wody chłodzącej, którą pobierano z osobnego zbiornika, a nie wprost z przewodów wodociągowych, — przeprowadzono jeszcze szereg pomiarów drugorzędnych, potrzebnych do wyliczenia korektur. W tym celu dokonano ścisłego cechowania gazomierza, oznaczono ilość wody skondensowanej z produktów spalenia przez spalenie większych ilości gazu (ok. 50 *l*) w osobnych doświadczeniach, mierzono temperaturę gazu doprowadzanego i gazów uchodzących, przeprowadzono całkowitą analizę próbki gazu użytego do badań, oznaczono średnią zawartość bezwodnika węglowego i tlenu w gazach spalenia, a to celem wyliczenia ilości pary wodnej wprowadzonej do aparatu wraz z powietrzem, którego wilgotność również mierzono, pozatem przez notowanie temperatury otoczenia i czasu trwania pomiaru właściwego ustalono straty ciepła wywołane promieniowaniem, korzystając z określonego w osobnych próbach spółczynnika promieniowania kalorymetru.

Ostateczne wartości uzyskane w tych doświadczeniach są następujące:

	I	II	III
Skorygowana ilość użytego gazu, po przeliczeniu na gaz suchy w warunkach norm.	4·689 *l*	4·685 *l*	4·679 *l*
Ilość wody chłodzącej, po przeliczeniu na wagę w próżni . .	3·4488 *kg*	4·4211 *kg*	3·3271 *kg*
Podwyższenie temp. wody chłodzącej	15·027°	11·493°	15·413°
Wyliczona stąd górna wartość opałowa	11043·0 *Kal*	10841·2 *Kal*	10956·5 *Kal*

[1]) Gasbeleuchtung und Gasindustrie (Brunświg, 1914).

Po uwzględnieniu poprawek na promieniowanie i szeregu korektur uwzględniających obecność pary wodnej pochodzącej z produktów spalenia i z powietrza doprowadzanego, a następnie biorąc pod uwagę straty ciepła odprowadzonego z gazami spalenia otrzymano:

				Średnio
górną wartość opałową	10996·5	10902·8	11065·8	10988·4 *Kal.*
dolną wartość opałową	10022·9	9884·8	10026·7	9978·2 *Kal.*

Analizę gazu wykonano w aparaturze Ubbelohde-Czakó[1]) przez przeprowadzenie gazu nad rozgrzanym tlenkiem miedziowym, używając dla gazu zamknięcia rtęciowego; otrzymano poniższe rezultaty:

	I	II	Średnio
CO_2	0·23 %	0·23 %	0·23 %
O_2	1·29 „	1·28 „	1·28 „
H_2	0·00 „	0·00 „	0·00 „
CO	0·08 „	0·08 „	0·08 „
Węglowodory	95·51 „	95·77 „	95·64 „
N_2 i inne	2·89 „	2·64 „	2·77 „
	100·00 %	100·00 %	100·00 %
Nadwyżka uzyskanego CO_2 względem całej ilości gazu wynosiła . . .	25·28 %	25·43 %	25·36 %

Do obliczenia wartości opałowej wzięto z tych danych następujące:

p (węglowodory + nadwyżka CO_2)	120·79	121·20	121·00
w (węglowodory)	95·51	95·77	95·64
c (tlenek węgla)	0·08	0·08	0·08

Wstawiając te wartości do wyprowadzonych na wstępie wzorów (9) wzgl. (10) otrzymujemy:

Obliczoną górną wart. opał.	10892·5	10928·0	10903·5 *Kal.*
Obliczoną dolną wart. opał.	9853·2	9878·4	9864·7 *Kal.*

Prócz przytoczonych trzech pomiarów kalorymetrycznych wykonano jeszcze dalsze cztery, przyczem okazało się, że wartość opałowa gazu stale wzrastała (do 11249·5 *Kal* wart. górn.). Pochodziło to prawdopodobnie stąd, że skład odbieranego gazu nie był stały, ale ulegał zmianom wskutek coraz wydatniejszego przechodzenia do fazy gazowej węglowodorów wyższych, znajdujących się początkowo wskutek wyższego ciśnienia w stanie skroplonym. Innej serji doświadczeń z gazem ziemnym z Krosna, przetransportowanym również w flaszce stalowej pod znacznem ciśnieniem nie podajemy,

[1]) Engler-Höfer, Das Erdoel, **4**, 210.

gdyż między pobraniem prób do analizy a wykonaniem pomiarów kalorymetrycznych zużyto z flaszki znaczne ilości gazu do innych celów; pozatem pomiary kalorymetryczne były w tym wypadku robione pobieżnie, bez uwzględnienia ścisłych korektur. Mimo tego różnice w wartościach obliczonych a stwierdzonych doświadczalnie wynoszą tam zaledwie 200 *Kal.*

Przechodząc do omówienia wyników można stwierdzić, że różnice między wartościami uzyskanemi przez wyliczenie, a rezultatami eksperymentalnej kalorymetrji wynoszą w wykonanej próbie — 85 *Kal* dla wartości górnej, wzg. — 114 *Kal* dla dolnej, co stanowi około 1 % odchylenia.

Jeśli uwzględnimy, że oznaczenia kalorymetryczne aparatem Junkers'a, o ile mają uchodzić za dostatecznie ścisłe, wymagają całego szeregu pomiarów pobocznych, a wśród nich analizy gazu badanego i gazów wylotowych, to możemy stwierdzić, że dla gazu ziemnego prostszą i wystarczająco ścisłą drogą jest zastosowanie przytoczonych wzorów do wyników dokładnej analizy. Metoda przeliczenia, oparta na uproszczającem założeniu, że badany gaz składa się tylko z metanu i etanu, była, być może, dlatego uważana za niezbyt dokładną, gdyż daty podstawowe dobierano dość dowolnie, a wszystkie składniki występujące w analizie uważano za gazy idealne, o teoretycznej objętości cząsteczkowej. Oczywiście wyższość pomiarów bezpośrednich leży w tem, że dają obraz stosunków przeciętnych, opierając się na znacznie większych ilościach gazu. Pomiary aparatem Junkers'a, prowadzone bez dokładnych korektur, umożliwiają śledzenie zmian wartości kalorycznej gazu w rozmaitych okresach, nie dając jednak bezwzględnie ścisłej odpowiedzi na wysokość wartości opałowej.

Na zakończenie niech nam będzie wolno złożyć wyrazy podziękowania p. prof. Dr. T. Fiedlerowi, oraz p. wicedyrektorowi gazowni miejskiej, inż. E. Piwońskiemu, za łaskawe wypożyczenie aparatów Junkers'a, użytych przy opisanych doświadczeniach.

Z analitycznego laboratorjum Chem. Inst. Bad.

STANISŁAW PILAT i E. DAWIDSON.

O SULFOKWASACH NAFTOWYCH.

Wśród zagadnień, związanych z rafinowaniem destylatów olejowych przy pomocy kwasu siarkowego, jest jedną z najciekawszych, a zarazem najwięcej zaniedbanych dziedzin sprawa istoty i powstawania sulfokwasów naftowych.

Już sama terminologja jest w dziale tych interesujących substancyj w wysokim stopniu chwiejną, dlatego też należy na wstępie zaznaczyć, że produkty, któremi będziemy się zajmować, są owymi związkami o kwasowych własno-

ściach, które zawierają trwale przyłączoną, a więc prawdopodobnie bezpośrednio z węglem związaną siarkę, a przytem wykazują w silnym stopniu zdolność rozpuszczania się w olejach i wodzie, a podczas procesu rafinacyjnego przynajmniej częściowo pozostają w warstwie olejowej.

To określenie wydaje się być koniecznem, jeśli uwzględnimy, że obok kwasów sulfonowych, mogą powstawać przy traktowaniu olejów kwasem siarkowym także łatwo zmydlające się estry kwasu siarkowego.

Dotychczasowy dorobek badawczy na temat tak pojętego zakresu związków przedstawia się dosyć skromnie i ogranicza się z wyjątkiem nielicznych prac, o których poniżej wspomniemy, do ogólnikowych uwag, które w formie dowolnych przypuszczeń wypowiadał ten lub ów autor, omawiając problem rafinacji kwasowej.

Brak technicznego zastosowania był zapewne powodem pewnej niepewności, a nawet niechęci do zawikłanego i pozornie nie wróżącego korzyści praktycznych zagadnienia.

Typowym wyrazicielem tego stosunku do tych problemów jest n. p. R. Kissling, który w swojej technologji posuwa się tak daleko, że kwestjonując wogóle możliwość rozwiązania tych problemów, pomija je w zupełności.

W ostatnich czasach sytuacja zmieniła się o tyle, że zaniedbywana dotychczas grupa produktów rafinacyjnych coraz to częściej potrafiła zainteresować chemików naftowych. Prawdopodobnie więcej z obowiązku sprawozdawczego, niż z powodu rzeczywistego zainteresowania się pojawiają się wzmianki o kwasach sulfonowych (Naphtasulfosäuren) w literaturze naftowej, przyczem, jak już wspomnieliśmy, nazwy te nie są związane z określonym typem związków chemicznych, lecz używane są jako pojęcie zbiorowe, zaledwie określone pewnemi fizycznemi własnościami.

Podnietą do zainteresowania się dotąd zaniedbaną grupą połączeń, była niewątpliwie jej wybitna zdolność do tworzenia trwałych emulsyj. To też okres intensywnego badania nad ustaleniem przyczyn niezrozumiałych dotąd zjawisk emulsyjnych, występujących przy rafinacji olejów naftowych schodzi się co do czasu z początkiem intensywniejszych badań nad sulfokwasami naftowemi, oraz podobnemi połączeniami, jakie w formie hydroaromatycznych sulfokwasów do techniki zostały wprowadzone. W badaniach tego rodzaju rozpatrywano więc sulfokwasy niemal wyłącznie pod kątem widzenia ich własności fizycznych, np. napięcia powierzchniowego, rozpuszczalności w fazie olejowej i wodnej i t. p.

A że nietylko siarkowe połączenia — ale też i inne substancje, jak np. kwasy naftenowe posiadają w zbliżonym stopniu te same emulgujące własności, więc też dociekania tego typu obejmują nietylko same sulfokwasy, lecz mieszaniny substancyj pod względem chemicznym mało lub wcale niepokrewnych, a wykazujących jedynie wspólność cech fizycznych w omawianym zakresie.

Ten okres badania nie przyniósł więc w dziedzinie chemji sulfokwasów żadnego zasadniczego postępu, jednak przyczynił się do spopularyzowania nazwy, a odejmując jej jednoznaczność, wytworzył około całego zagadnienia pewien nimb tajemniczości, otaczający te substancje jako nieznane bliżej źródła wszelkich trudności rafinacyjnych.

Sprawa przyjęła jednak całkiem inny obrót, gdy dzięki pracom Petrowa udało się stwierdzić, że pewne sulfokwasy naftowe, wydobyte z kwaszonego dymiącym H_2SO_4 oleju wrzecionowego i maszynowego — mogą dzięki swoim emulgującym własnościom znaleźć doskonałe zastosowanie w przemyśle tłuszczarskim i tekstylnym, a zatrzymywać się tutaj nad pracami Petrowa jakoteż Szestakowa i jego współpracowników, byłoby rzeczą zbyteczną ze względu na to, że są one powszechnie znane. Tak samo istota działania zmydlającego w produkcie technicznie otrzymywanym przez Petrowa z ropy kaukaskiej („Kontakt") jest szczegółowo omawiana na łamach czasopism mydlarskich i tekstylnych; dość wskazać na szereg artykułów prof. Schrautha w „Seifensiederzeitung". Wystarczy tutaj tylko zaznaczyć, że ten ostatni okres rozwoju pojęć o sulfokwasach naftowych rozpoczął całkiem nową erę w tej dziedzinie. Mianowicie dzięki konkretnym możliwościom technicznej utylizacji sulfokwasów naftowych, zmienił się radykalnie na lepsze stosunek nauki i techniki do tego zagadnienia. Idąc jednak drogą najmniejszego oporu, zdąża przeważna ilość prac śladami Petrowa, a więc w kierunku ekstrakcji alkoholowo-wodnej (ewentualnie wodnoacetonowej lub innej) kwaszonego przy pomocy dymiącego H_2SO_4 oleju. Natomiast przebiegi sulfonujące, odbywające się w warunkach zwykłej rafinerji, nadal pozostały niezbadane jak również nierozstrzygniętą została kwestja możliwości utylizacyjnych ewentualnych produktów sulfonowania. Do zagadnienia tego można było przystąpić z różnych stron i w różny sposób.

Przedewszystkiem nasuwała się myśl zastosowania metody Petrowa, której zastosowanie w wypadku użycia kwasu dymiącego, umożliwia wysoka cena białych olejów farmaceutycznych równocześnie fabrykowanych. Bez tej fabrykacji możliwość produkcji sulfokwasów na tej drodze dawała się tylko w tym wypadku pomyśleć, gdyby otrzymane produkty były rzeczywiście zupełnie wolne od składników olejowych. Z drugiej zaś strony logiczne rozumowanie prowadziło do wniosku, iż zwykłe ługowanie oleju przecież również ekstrahuje z niego wszystkie te sulfokwasy, które po odpuszczeniu warstwy kwasowej pozostały w nim rozpuszczone. Czyli innemi słowy nie wprowadzając żadnych kosztownych innowacyj w przebieg rafinacji olejowej, powinniśmy w ługu odpadkowym znaleźć te sulfokwasy, które do kwasu odpadkowego nie przeszły. Tem samem bezwartościowy dotychczas ług odpadkowy znalazłby bardzo racjonalne zastosowanie.

Sprawa wydzielania sulfokwasów z ługu odpadkowego, nastręczała początkowo poważne trudności, gdyż otrzymywane przez zakwaszenie kwasem

mineralnym, ewentualnie przez wysolenie — produkty zawierały tak wielkie ilości uprzednio zemulgowanego w ługu odpadkowym — oleju, że otrzymanie sulfokwasów w stanie chociażby technicznie czystym było prawie niemożliwem. Własności uzyskiwanego w ten sposób oleistego produktu nazywanego „Olejem mydlanym“ (Seifenöl) wskazywały jednak dobitnie na obecność czynników emulgujących (dzięki temu znalazł zastosowanie przy fabrykacji olejów wiertniczych), również sam fakt dużej pojemności emulgującej ługu odpadkowego w stosunku do oleju bezpośrednio wskazywał na obecność pewnych czynników, zdolność tę posiadających.

Powstało więc zadanie, oddzielenia w samym ługu odpadkowym obojętnego (zemulgowanego) oleju od substancyj kwaśnych chemicznie związanych z ługiem (w postaci soli sodowych). Zadanie to zadawalająco technicznie rozwiązano poraz pierwszy przez rafinerję „Karpaty“ w Glinniku Marjampolskim w roku 1920. Mianowicie przez t. zw. „metanizowanie“ ługu odpadkowego, czyli przez poddanie go działaniu temperatury i ciśnienia w aparacie systemu „Tow. Metan“ (patent obecnego pana prezydenta Rzplitej Mościckiego) udaje się z jednej strony regenerować *gros* zawartego w ługu — zemulgowanego oleju i z drugiej strony odolejony ług wydziela po zakwaszeniu lub wysoleniu — produkty o własnościach tworzenia piany.

Zdolność pienienia w roztworze wodnym zachowują wspomniane produkty również w roztworach kwaśnych czyli wykazują tę samą ciekawą i praktycznie nadzwyczaj cenną własność, która cechuje „Kontakt“, a mianowicie, że mogą być stosowane do mycia w roztworach kwaśnych. Nie możemy jednak nazwać wszystkich w ten sposób uzyskanych substancyj mianem produktów technicznie czystych, posiadają one bowiem znaczną jeszcze zawartość oleju, który niezmiernie utrudnia ich rozpuszczanie w wodzie oraz powoduje plamy przy stosowaniu do celów tekstylnych. Pozatem zawierają one również w stanie surowym zanieczyszczenia nieorganiczne. Dlatego też surowy produkt, wydzielony z odolejonego ługu odpadkowego, wymaga uzupełniającego oczyszczenia w celu otrzymania z niego produktów o wyższym stopniu czystości i większej wartości technicznej. Równocześnie oczyszczenie omawianego produktu w kierunku większego skoncentrowania pożądanych własności, ułatwia ściśle naukowe ujęcie istoty tych połączeń, których charakterystyczną cechą jest łatwość tworzenia emulzji w alkalicznem i kwaśnem środowisku.

Badania tego rodzaju, a więc dotyczące ustalenia charakteru chemicznego kwaśnych, związanych chemicznie z ługiem odpadkowym związków oraz ich możliwości utylizacyjnych, jakoteż próby dowolnego kierowania przebiegami sulfonującymi procesu rafinacyjnego — prowadzone są obecnie w laboratorjum naftowem Politechniki Lwowskiej. Badania te, które dopiero w drobnej części zdołały uchylić zasłonę okrywającą całokształ zagadnienia, wykazały cały szereg bardzo ciekawych faktów. Przedewszystkiem udało się eterem etylowym usunąć resztę oleju z odpowiednio przyrządzonego roztworu surowego

produktu w wodzie i następnie przez przeprowadzenie go na sole barowe i frakcjonowaną ekstrakcję tychże eterem, uzyskano je w formie rozpuszczalnej w eterze, oraz dającej się wytrącić działaniem bezwodnego alkoholu. Po zanalizowaniu wykazywały one stały skład chemiczny, zbliżony bardzo do wzoru sumarycznego:

$$\begin{matrix} C_{24}H_{33}SO_3 \diagdown \\ \qquad\qquad Ba \\ C_{24}H_{33}SO_3 \diagup \end{matrix}$$

Dalej badano własności soli sodowych oraz pewnych estrów tych połączeń, jakoteż przeprowadzono praktycznie pewne studjum porównawcze miądzy temi produktami a „Kontaktem" Petrowa. Równolegle prowadzone są próby sztucznej syntezy tego rodzaju związków przy użyciu kwasu chlorosulfonowego. Prace te są jeszcze dalekie od ukończenia, gdyż zakres tematu w miarę posuwania się naprzód, wzrasta coraz bardziej i wyniki otrzymywane nie są jeszcze całkiem jednoznaczne, jednak na podstawie badań dotychczasowych da się już powiedzieć, że:

1) Między innemi występują w ługu odpadkowym (a więc powstają w procesie rafinacji kwasowej) związki o budowie kwasu sulfonowego o reszcie węglowodorowej, odpowiadającej w przybliżeniu uładowi $(C_5H_7)_n$, zaś całkowity sumaryczny wzór tych połączeń zbliżony jest do $C_{24}H_{33}SO_3H$.

2) Związki te nie odszczepiają grupy sulfonowej, nawet przy dłuższem gotowaniu z ługiem alkoholowym, dają częściowo rozpuszczalne w eterze sole barowe, wypadające z tego roztworu pod działaniem alkoholu.

3) Sole sodowe tych związków wykazują olbrzymią zdolność wytwarzania bardzo trwałej piany w roztworze wodnym, przyczem zdolność tę zachowują nawet w roztworach dość silnie kwaśnych.

4) Pod względem stosunków rozpuszczalności, oraz co do własności zewnętrznych badane produkty są prawie całkiem analogiczne do „Kontaktu".

6) Całkowite odolejenie i oczyszczenie właściwej substancji od zanieczyszczeń wszelkiego rodzaju, daje się w laboratorjum bardzo dobrze uskutecznić przy pomocy eteru, acetonu, kwasu siarkowego, sody i innych odczynników. (Prowadzone są prace nad możliwie tanią metodą technicznego odczyszczania).

Jeszcze należy zaznaczyć, że wyniki badań wskazują również na to, że analizowane substancje o stałym dla danych warunków pracy składzie nie są prawdopodobnie całkiem jednorodne, lecz składają się z bardzo zbliżonych do siebie połączeń, które nie są bynajmniej stałe i odporne na działanie czynników zewnętrznych (tworzą się łatwo produkty utlenienia) co niezmiernie utrudnia badania analityczne. Większość substancyj wykazuje hygrosopijność.

Ciekawą rzeczą jest porównać chociażby pobierznie uzyskane wyniki z wynikami uzyskanemi przez Szestakowa, przy analizie sulfokwasów Petrowa. Otóż związkom tym przypisuje Szestakow wzór ogólny $C_nH_{2n-12}SO_3$ z wy-

jątkiem jednego wypadku, kiedy stwierdził obecność sulfokwasu wzoru sumarycznego $C_nH_{2n-10}SO_3$. Ten ostatni miał ciężar drobinowy 420 i wzór: $C_{25}H_{39}SO_3H$, sole barowe otrzymanych sulfokwasów były źle rozpuszczalne w alkoholu, natomiast dobrze w eterze.

Jak widać wszystko wskazuje na to, iż analizowany w naszym wypadku produkt jest do produktów Szestakowa bardzo zbliżony, tylko wykazuje on mniejszą zawartość wodoru, odpowiadając hipotetycznie, sumarycznie biorąc szeregowi $C_nH_{2n-14}SO_3$. Jaki charakter posiada węglowodór, który w danym wypadku uległ sulfonowaniu, trudno obecnie określić, nie rozwiązuje zresztą również tego zagadnienia i Szestakow, jedno tylko da się powiedzieć, mianowicie, że przypuszczenie Gurwicza, że węglowodory typu C_nH_{2n-10} i C_nH_{2n-12} występujące jako sulfokwasy w produkcie Petrowa tworzyły się z bogatszych w wodór połączeń pod wpływem utleniającego działania dymiącego kwasu siarkowego jest niesłuszne. Widzimy bowiem, że również wśród produktów działania zwykłego kwasu siarkowego występują produkty sulfonowania stosunkowo ubogich w wodór węglowodorów. Wiarygodniejszem natomiast wydaje się przypuszczenie, że owe ubogie w wodór węglowodory są to skomplikowane uwodornione ciała o budowie pierścieniowej- Przemawia zatem przynajmniej to, iż otrzymane syntetycznie z czystych aromatycznych związków sulfokwasy, wykazują istotnie własności bardzo zbliżone do własności „Kontaktu“. Przykładem tego rodzaju syntetycznego jest np. otrzymany przez prof. Schrautha monosulfokwas oktohydroantracenu.

Z laboratorjum technologji nafty politechniki lwowskiej.

KAZIMIERZ SMOLEŃSKI.

STUDJA NAD OTRZYMYWANIEM NIEKTÓRYCH PRODUKTÓW CHEMICZNYCH Z ETYLENU, LUB GAZÓW TECHNICZNYCH, ZAWIERAJĄCYCH ETYLEN.

Pobudką do rozpoczęcia studjów nad sprawą, wymienioną w tytule, były dla nas badania nasze nad pirogenacją ropy naftowej [1]). Już na początku badań tych rozumieliśmy, że przemysłowe urzeczywistnienie pirogenacji ropy, czyli fabrykacji t. zw. gazu olejowego z ropy (ropału lub oleju gazowego), wtedy tylko może liczyć na powodzenie, jeżeli wszystkie produkty rozkładu ropy, a więc zarówno gaz jak i smoła, znajdą zastosowanie do celów bardziej szlachetnych, aniżeli te, do których służyły dotychczas. Dla

[1]) Przemysł Chem. **5.** 201 i 237 (1921) i **6.** 250 i 281 (1922).

smoły zastosowaniem takiem miało być uzyskiwanie z niej węglowodorów aromatycznych (benzolu, toluolu, ksyloli, naftalenu, antracenu i inn.). Badania nasze ustaliły warunki, w których z ropy naftowej można uzyskać maximum czystych „benzoli“, a szczególniej toluolu; głównym czynnikiem jest tu temperatura pirogenacji, przyczem temperatura około 700° okazała się najodpowiedniejszą dla wzmiankowanego celu.

Co dotyczy gazu, to zwróciliśmy od początku szczególną uwagę na jedną grupę jego składników, mianowicie na węglowodory olefinowe. Węglowodory te, jak wiadomo, posiadają wielką zdolność do różnorodnych reakcyj chemicznych, a szczególniej do reakcyj przyłączania, nadawać się więc mogą do otrzymywania różnych produktów chemicznych, mających wartość przemysłową. Próby otrzymywania niektórych z tych produktów czynione były już oddawna, (np. otrzymywanie alkoholu etylowego z etylenu), w czasie zaś wojny sprawa ta weszła częściowo na tory praktyczne. Pierwszym produktem, który zaczęto w większych ilościach wytwarzać z etylenu, był „gaz“ bojowy, zwany „yperitem“, otrzymywany z etylenu i chlorku siarki. Firma Goldschmidt produkuje w czasie wojny pod nazwą „Tegoglikolu“ pewne ilości glikolu etylenowego, jako produktu zastępującego glicerynę; fabrykacja oparta jest na przyłączaniu bromu do etylenu i zmydlaniu otrzymanego bromku etylenowego. Do wytwarzania wskazanych produktów używano etylenu, otrzymywanego z alkoholu etylowego według znanej metody Sabatier'a. Były też czynione próby otrzymywania etylenu przez uwodornianie acetylenu.

Oczywiście, etylen, otrzymywany z alkoholu etylowego, kalkuluje się zbyt drogo, ażeby można go było używać, jako surowca, do wytwarzania takich produktów chemicznych, jak np. glikol. Dopiero gazy techniczne, zawierające etylen, (lub inne węglowodory olefinowe), ewentualnie otrzymany z nich technicznie czysty etylen (propylen), dać mogą surowiec, umożliwiający przemysłowe wytwarzanie potrzebnych produktów. Takim surowcem miał być, według naszej myśli gaz, otrzymywany przy pirogenacji ropy, jako zawierający znaczne ilości węglowodorów olefinowych. Oprócz gazu z ropy mógłby nadawać się do tego celu gaz węglowy, otrzymywany w koksowniach lub gazowniach, ewentualnie gaz, otrzymywany przy t. zw. destylacji węgla w niskich temperaturach.

Badania, które opisane będą w niniejszej pracy, wykonane były, przy udziale licznych współpracowników, w Zakładzie Technologji ogólnej organicznej, między rokiem 1920 a 1926. Dla różnych przyczyn, a najbardziej dla dokuczliwego braku czasu, wypełnionego przez nawał bieżących zajęć, nie byliśmy w stanie w swoim czasie podawać do druku wyników tych badań [1]).

---

[1]) Niektóre części tych studjów podawane były do publicznej wiadomości przez odczyty i referaty, wygłoszone: w Czerwcu 1922 r., we Lwowie na Zjeździe Gazowników, w maju

Nie mając i obecnie przekonania, żebyśmy byli w stanie w bliskiej przyszłości opracować do druku obszerniejsze sprawozdania z poszczególnych części tych badań, decydujemy się obecnie podać w krótkiem ujęciu, niejako sumarycznie, treść tych badań i osiągnięte dotychczas wyniki.

1. Zawartość węglowodorów olefinowych w gazie z ropy i innych gazach technicznych.

W gazie, otrzymanym przez pirogenację ropy naftowej, po usunięciu benzoli, znajdujemy, w zależności od temperatury pirogenacji, następujące ilości węglowodorów, pochłanianych przez dymiący H_2SO_4 lub przez wodę bromową, a więc węglowodorów olefinowych (C_nH_{2n}) [1]).

TABLICA I.

Nr. doświadczenia	I	II	III	IV
Temperatura pirogenacji	600°—620°	650°—670°	700°—720°	750°—770°
W 100 objętościach gazu % C_nH_{2n}	37,4%	28,4%	18,4%	8,8%
Ze 100 *kg* ropy węglowodorów C_nH_{2n}, m^3.	14,8 m^3	13,3 m^3	10,9 m^3	6,2 m^3

Widzimy z tej tablicy, że ilość węglowodorów olefinowych, otrzymywanych z 100 *kg* ropy, spada wraz ze wzrostem temperatury pirogenacji. Kilkadziesiąt ścisłych doświadczeń pirogenacyjnych, wykonanych w różnym czasie i z różnych materjałów (różnych gatunków rop, oleju gazowego), pouczyło nas, że zawartość węglowodorów olefinowych dla pirogenacji w temperaturze około 700° jest dość stała i wynosi od 18 do 24% objętośc., przeciętnie ok. 20—22%. Całkowity skład gazów, otrzymywanych w temperaturze 600° i 700°, podaje tablica II.

Przepuszczając większe porcje (po 100 *l*) gazu przez brom, ochładzany lodem, i destylując otrzymane bromki, przekonaliśmy się, że gaz, otrzymany w 600°, zawiera z węglowodorów olefinowych, głównie propylen, obok mniejszej ilości etylenu i butylenów, gaz zaś otrzymany w 700°, zawiera prawie wyłącznie etylen. Prócz tego, jako stały składnik gazu występuje

1925 r., na Zjeździe Gazowników w Warszawie, a w Czerwcu 1922 r. i w Listopadzie 1924 r. na posiedzeniach Polsk. Tow. Chemicznego w Warszawie.

[1]) Dane te wzięte są z I-szej części naszych badań nad pirogenacją ropy naftowej (Przemysł Chem. 5. 201 i 237 (1921)). Zawartość węglowodorów C_nH_{2n} w gazie, otrzymanym w 700°, omyłkowo podana tam została na 13,4% zamiast 18,4%.

TABLICA II.

Skład gazu z ropy.

Temperatura pirogenacji	600°	700°
C_nH_{n2}, %	35	20
CH_4	29	56
C_2H_6	26	3,5
H_2	7	18

erytren (1.3.butadien, $CH_2=CH-CH=CH_2$), otrzymany w postaci krystalicznego czterobromku o p. t. 115°—116; ilość erytrenu ze 100 *kg* ropy wynosi: w 600° — ok. 0,6 *kg*, w 700° — ok. 0,4. Rezultaty tego badania węglowodorów olefinowych gazu potwierdzone później zostały przez chlorowanie dużych ilości gazu (po 2000 *l* i więcej) i badanie otrzymanych chlorków.

W gazie, otrzymanym w temperaturze 700°, który nas tu najbardziej interesował ze względu na to, że w tej temperaturze otrzymuje się ze smoły i gazu najlepszą wydajność czystych benzoli, oznaczaliśmy też zawartość wyższych homologów etylenu (głównie propylenu) metodą analityczną, opracowaną przez H. Tropsch'a i A. Philippovich'a. Metoda polega na pochłanianiu wyższych homologów przez 87%-wy H_2SO_4, który przy krótkiem (np. 10') działaniu nie atakuje prawie zupełnie etylenu, pochłanianego dobrze i szybko dopiero przez H_2SO_4 dymiący. Znaleźliśmy w 100 objętościach gazu, otrzymanego w 700°:

wyższych homologów C_nH_{2n}	3,1	3,5	3,0
C_2H_4	19,6	20,2	19,7
Razem C_nH_{2n}	22,7	23,6	22,7

Zawartość etylenu wynosi więc ok. 90% ogólnej ilości węglowodorów olefinowych. Jest więc gaz, otrzymany przez pirogenację w 700°, znakomitym surowcem do otrzymywania etylenu lub produktów, wytwarzanych z etylenu.

Licząc, zgodnie z doświadczeniem, że ze 100 *kg* ropy (lub oleju gazowego), otrzymujemy przeciętnie 60 m^3 gazu o zawartości przeciętnie 20% objęt. etylenu, znajdujemy, że ze 100 *kg* ropy otrzymujemy 12 m^3, czyli 15 *kg* etylenu. Jest więc etylen jednym z głównych produktów rozkładu ropy.

Zawartość etylenu w gazie z pieców koksowniczych wynosi 2—3%. Jest to zawartość zbyt nieznaczna, ażeby gaz bezpośrednio mógł się nadawać do celów wytwarzania produktów chemicznych z etylenu. Nie opłaciłoby się też, przy tak niskiej zawartości, otrzymanie z gazu koksowniczego gazu o wyższej (np. 20—25%) zawartości etylenu, jeżeli gaz ten miałby być jedynym (lub głównym) produktem przetwarzania gazu pierwotnego. Jeżeli natomiast głównym produktem przetwarzania ma być np. wodór (potrzebny do syntezy amonjaku, według metody G. Claude'a), ewentualnie obok niego także CH_4 i CO, to ze względu na wysoką wartość wodoru oraz na to, że gaz, wzbogacony w etylen, jest wtedy produktem ubocznym, gaz taki opłaciłoby się otrzymywać. W tym właśnie kierunku idą doświadczenia, prowadzone od paru lat we Francji, w koksowni „Compagnie des Mines de Béthune"[1]). Otrzymany gaz zawiera 20—30% C_2H_4 i ma być stosowany do wyrobu alkoholu etylowego.

Gaz, otrzymywany przy destylacji węgla w niskiej temperaturze, zawiera węglowodorów olefinowych 5—7%, przyczem obok etylenu zawiera prawdopodobnie znaczniejszą ilość propylenu; gaz ten bezpośrednio także nie nadaje się do wytwarzania produktów chemicznych.

Wpomnieć też trzeba, że znaczne ilości węglowodorów olefinowych zawarte są w gazach, wydzielających się przy krakowaniu ciężkich pozostałości od destylacji ropy naftowej. W gazach tych zawarte są głównie wyższe homologi etylenu: propylen i butyleny.

2. Otrzymywanie technicznie czystego etylenu (propylenu etc.) z gazów technicznych, zawierających większe ilości węglowodorów olefinowych.

Gazy techniczne, podobne jak gaz z ropy lub gaz z koksowni, wzbogacony w etylen (p. wyżej!), zawierające 20% i powyżej węglowodorów olefinowych, mogłyby względnie tanim kosztem być przetwarzane na technicznie czyste (np. 90—95%-we) węglowodory olefinowe. Dałoby się to np. wykonać dosyć łatwo przez częściowe skraplanie tych gazów, ewentualnie przez rektyfikację produktów skraplania. Główne domieszki, które trzebaby tu było usunąć (metan, wodór), posiadają daleko niższe p. wrzenia i temperatury krytyczne, niż węglowodory olefinowe, same zaś główne węglowodory olefinowe (etylen, propylen) mają dostatecznie różne od siebie punkty wrzenia (porównaj Tablicę III).

Możnaby też oddzielać węglowodory olefinowe od CH_4 i H_2 przez adsorbowanie węglem aktywowanym pod ciśnieniem (np. 10—15 atm.), ewentualnie przez absorbowanie odpowiednio wybranym olejem chłonnym przy zastosowaniu oziębiania lub pod zwiększonem ciśnieniem.

---

[1]) F. Vallette, Chimie et Industrie, t. 13, s. 718.

TABLICA III.

Nazwa	Punkt wrzenia	Temperatura krytyczna	Ciśnienie krytyczne
Etylen, C_2H_4	— 103,9°	+ 9,2°	58 atm.
Propylen, C_3H_6	— 48,2°	—	—
Metan, CH_4	— 164°	— 81,8°	54 atm.
Wodór, H_2	— 252,5°	— 239,9°	12,8 atm.

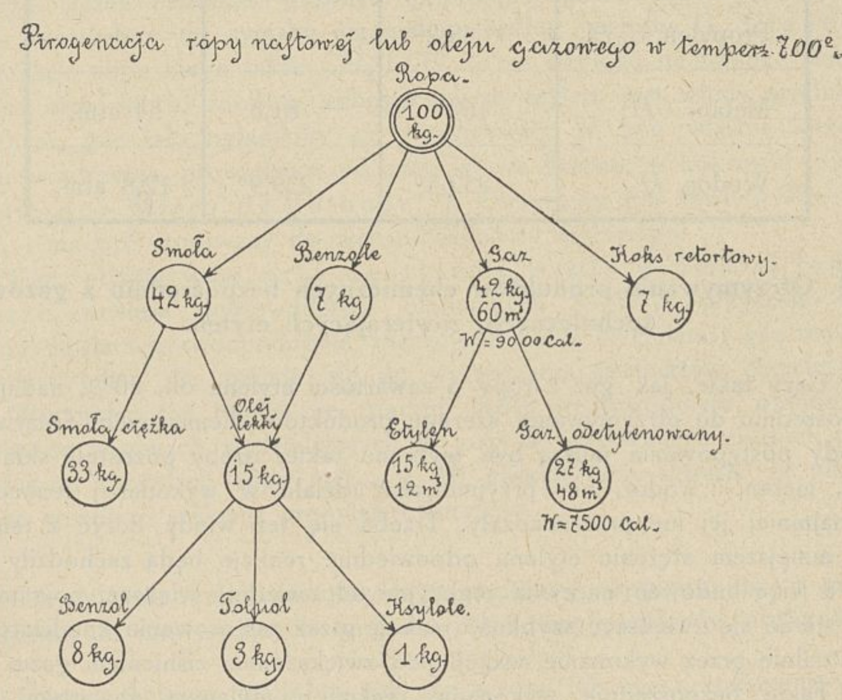
3. Otrzymywanie produktów chemicznych bezpośrednio z gazów technicznych, zawierających etylen.

Gazy takie, jak gaz z ropy o zawartości etylenu ok. 20%, nadają się bezpośrednio do otrzymywania szeregu produktów chemicznych. Oczywiście metody postępowania muszą być wybrane takie, ażeby pozostałe składniki gazu, metan i wodór, nie przyjmowały udziału w wykonanej reakcji lub przynajmniej jej nie przeszkadzały. Trzeba się też wtedy liczyć z tem, że przy mniejszem stężeniu etylenu odpowiednie reakcje będą zachodziły wolniej, a więc budować naczynia reakcyjne odpowiednio większej pojemności, oraz starać się zwiększyć szybkość reakcji przez zastosowanie katalizatorów, ewentualnie przez wykonanie reakcji pod zwiększonem ciśnieniem gazu.

Takie bezpośrednie wykonanie reakcji z etylenem, zawartym gazie technicznym, szczególniej może się nadawać w praktyce gazowni, stosujących gaz olejowy do „okraszania„ gazu ubogiego. W gazowniach tych pierwotny gaz, otrzymany przez pirogenację ropy, po skropleniu z niego smoły i wymyciu benzoli, szedłby do fabryki chemicznej, tu, przez wykonanie odpowiedniej chemicznej reakcji, pozbawianoby go, całkowicie lub częściowo, etylenu, poczem gaz „odetylenowany“ powracałby do gazowni, jako domieszka do gazu ubogiego (np. wodnego). Jeżeli wziąć pod uwagę gaz olejowy, otrzymany w temperaturze 700°, jako przypadek najbardziej nas interesujący, to ze 100 *kg* oleju mamy takiego gazu 60 m^3, a w nim 12 m^3 (15 *kg*) etylenu, wartość opałowa gazu wynosi ok. 9000 Kal/m^3. Po całkowitem „odetylenowaniu“ ilość gazu spadnie do 48 m^3, a wartość opałowa do 7000—7500 Kal/m^3. Gaz taki nadaje się jeszcze dobrze jako gaz, podwyższający wartość opałową, oczywiście musi być użyty w ilości 1,2-krotnie większej, niż gaz pierwotny. Schemat (na Rys. 1) przedstawia zestawienie

produktów, otrzymywanych przez pirogenację 100 *kg* ropy (oleju gazowego), z uwzględnieniem przerobu smoły i „benzoli“.

Praca według wskazanej tu metody, posiada jeszcze następującą zaletę. Przez możność większego lub mniejszego stopnia „odetylenowania“ gazu możemy nadać pewną elastyczność pracy gazowni, co może być pożytecznem przy zmiennem zapotrzebowaniu gazu, zmiennych cenach ropy (oleju) i produktów, otrzymywanych z etylenu. Szybkość reakcji, wykonywanej nad ety-



Rys. 1.

lenem, zmniejsza się w miarę postępu reakcji wskutek zmniejszającego się stężenia etylenu. Ażeby uniknąć konieczności budowy naczyń reakcyjnych o zbyt wielkiej pojemności, będzie naogół pożyteczne umyślne niedoprowadzanie reakcji do końca, np. zatrzymanie się na wydajności 80—90⁰/₀. Dla gazowni etylen, pozostający w gazie odetylowanym, nie będzie zmarnowany, gdyż zawarte w nim kalorje pójdą do gazu.

4. Chlorowanie gazów technicznych, zawierających etylen. Otrzymywanie 1. 2. dwuchloroetanu (chlorku etylenowego).

Produktem, którego otrzymywanie z gazów, zawierających etylen, było od początku głównym celem naszych wysiłków, jest glikol etylenowy.

Polska, nieposiadająca dostatecznej ilości tanich tłuszczów technicznych, przerabia znaczne ilości tłuszczów importowanych (przeważnie roślinnych). Wytwarzanie gliceryny, potrzebnej do różnych celów, a szczególniej do produkcji cennych materjałów wybuchowych, oparte jest dotychczas na rozszczepianiu tłuszczów. W razie odcięcia dowozu tłuszczów, Polska znalazłaby się w obliczu braku gliceryny, uniemożliwiającego np. wytwarzanie potrzebnego do celów górniczych dynamitu. Aczkolwiek technologja współczesna posiada już przemysłowo opracowaną metodę otrzymywania gliceryny, bez potrzeby użycia tłuszczów, przez fermentację cukru (metoda Connstein'a i Lüdecke), wydało się nam pożytecznem opracowanie metody otrzymywania glikolu, jako produktu, zastępującego glicerynę w głównych jej zastosowaniach, otrzymywania z innego jeszcze surowca, który posiadamy w dostatecznej ilości: z ropy naftowej lub jej destylatów. Zresztą wysokie ceny gliceryny, jakie od szeregu lat panują na rynku światowym, rokują glikolowi, wyprodukowanemu po dostatecznej niskiej cenie, możność konkurowania z gliceryną i częściowego wyparcia jej z rynku.

Od początku naszych studjów nad otrzymywaniem glikolu z etylenu wytknęliśmy sobie trzy drogi postępowania, odpowiadające trzem szeregom reakcyj chemicznych, znanych w ogólnej formie oddawna w chemji organicznej, zupełnie natomiast nieopracowanych pod względem technologicznym, a mianowicie:

I. Chlorowanie etylenu i zmydlanie dwuchloroetanu:

$$C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

$$C_2H_4Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_4(OH)_2 + 2HCl \quad \ldots (2)$$

II. Otrzymywanie chlorohydryny etylenowej przez działanie kwasu podchlorawego na etylen i zmydlanie chlorohydryny:

$$C_2H_4 + ClOH \longrightarrow C_2H_4(OH)Cl \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$

$$C_2H_4(OH)Cl + H_2O \longrightarrow C_2H_4(OH)_2 + HCl \quad \ldots (4)$$

III. Utlenianie etylenu wobec wody (np. wodnym roztworem $KMnO_4$, według Wagnera).

$$C_2H_4 + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow C_2H_4(OH)_2 \quad \ldots\ldots (5)$$

Z tych trzech dróg wybraliśmy początkowo pierwszą, która wydała się nam najłatwiej prowadzącą do celu. Później, przekonawszy się, jak opornie idzie zmydlanie dwuchloroetanu na glikol, zajęliśmy się drugą z tych dróg, prowadzącą do glikolu przez chlorohydrynę. Trzecią metodą nie mieliśmy dotychczas czasu zająć się.

Chlorowanie czystego etylenu przy użyciu katalizatorów, np. $SbCl_5$, zachodzi szybko i łatwo; przy reakcji przyłączenia chloru wydzielają się znaczne ilości ciepła; ażeby uniknąć przechlorowania, należy naczynie reakcyjne silnie chłodzić. Bez użycia katalizatorów reakcja zachodzi wolniej.

Wyprobuwując tę reakcję (w Petersburgu w 1916 r.) zauważyliśmy, że przy robocie bez katalizatora szybkość reakcji wzrasta w miarę, jak wytwarza się dwuchloroetan, szczególniej jeżeli postarać się o dobre zetknięcie się mieszaniny gazowej z dwuchloroetanem. Dwuchloroetan, (wogóle chlorki alkilowe) jest więc sam katalizatorem dla reakcji chlorowania etylenu; tłomaczymy sobie jego działanie w ten sposób, że jest on dobrym rozpuszczalnikiem zarówno dla chloru, jak i etylenu. Opracowując metodę chlorowania etylenu, zawartego w mieszaninie z CH_4 i H_2, przewidywaliśmy znaczne zwolnienie tempa reakcji, odpowiednio do mniejszego stężenia etylenu. Jeżeli oznaczymy przez a stężenie etylenu w gazie pierwotnym i zastosujemy teoretyczną ilość chloru (mol na mol), wtedy stężenie c zarówno C_2H_4, jak Cl_2 w pierwotnej mieszance wyniesie: $c = \frac{100.\ a}{100 + a}$. Szybkość reakcji $C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2$, którą możemy uważać za nieodwracalną, będzie proporcjonalna zarówno do stężenia etylenu jak i stężenia chloru: $v = \frac{dx}{dt} = k\,(c - x)^2$, skąd $x = \frac{ktc^2}{1 + ktc}$. Ażeby uzyskać wydajność W, (wyrażoną w %-ach pierwotnego etylenu) przyczem $W = \frac{100\,.\,x}{c}$, potrzebny jest czas: $t = \frac{W}{kc\,(100 - W)}$; czas, potrzebny na doprowadzenie reakcji do pewnej wydajności, jest odwrotnie proporcjonalny do stężenia c etylenu w mieszance reagującej, przyczem $c = \frac{100\,.\,a}{100 + a}$, gdzie a oznacza stężenie etylenu w pierwotnym gazie.

Zachodziła dalej obawa, że przy zbyt energicznem wykonaniu reakcji przez ogrzewanie mieszanki. użycie nadmiaru chloru, zastosowanie energicznych katalizatorów, naświetlanie i t. p., mogą się tworzyć uboczne produkty reakcji, bądź to przez dalsze chlorowanie utworzonego dwuchloroetanu, bądź to przez chlorowanie CH_4 i H_2.

Wyłuszczone względy doprowadziły nas do obmyślenia następującej metody wykonania i aparatury. Nie stosując specjalnych katalizatorów, — wyzyskać celowo właściwość samego dwuchloroetanu przyśpieszania reakcji przyłączania chloru. W tym celu przepuszczać mieszaninę gazu i chloru przez pionowe wieże reakcyjne, wypełnione kawałkowym materjałem, niewrażliwym na działanie chloru (np. kamionkowemi pierścionkami). Wypełnienie ma tu dwojakie przeznaczenie: oprócz dobrego wymieszania gazów tworzy powierzchnię zetknięcia mieszaniny gazowej z chlorkami. Mieszanina gazowa może być, ogólnie biorąc, wprowadzona do wieży reakcyjnej dwojako: albo z góry wieży, w tym przypadku, posuwając się ku dołowi, przechodzi drogę równoległą ze ściekającemi po wypełnieniu chlorkami; albo zdołu, w tym przypadku gaz, posuwając się ku górze, spotyka ściekające

chlorki w przeciwprądzie. Teoretycznie można przewidywać, że w drugim przypadku zwiększona będzie tendencja do przechlorowania utworzonych chlorków; do wytwarzania więc dwuchloroetanu bardziej nadawać się winien pierwszy sposób wykonania. Wykonane doświadczenia potwierdziły słuszność tego rozumowania. Oprócz stężenia etylenu i chloru oraz katalitycznego działania chlorków, na szybkość reakcji okazują duży wpływ temperatury reagującej mieszaniny: ze wzrostem temperatury do pewnych granic (np. do 70—80°), nie grożących jeszcze komplikacjami z powodu ubocznych reakcyj, szybkość reakcji wzrasta, wzrasta jednak jednocześnie tendencja do powstawania wyższych chlorków. Na początku drogi reakcyjnej, przy wysokiem stężeniu etylenu i chloru, reakcja zachodzi bardzo szybko, wydzielają się znaczne ilości ciepła, co autokatalitycznie zwiększa szybkość reakcji i powoduje dalsze znaczne podwyższenie się temperatury, prowadzące do powstawania produktów ubocznych. Z tej racji początkową część drogi reakcyjnej należy chłodzić, tak ażeby temperatura jej nieprzekraczała 25°—30°. Dalsza, główna część drogi reakcyjnej powinna posiadać temperaturę średnią, np. 30°—40°. Wreszcie końcowy odcinek drogi, na którym stężenie C_2H_4 i Cl_2 jest już bardzo małe, może być utrzymywany w temperaturze wyższej, np. 50°—60°. Po wyjściu z wieży reakcyjnej gazy, od których oddzielono ciekłe chlorki, przechodzą przez chłodnice, w których przy chłodzeniu do temperatury ok. 15°, ulegają skropleniu dalsze ilości chlorków. Gazy, wychodzące z chłodnicy, zawierają, obok pewnej ilości użytego w nadmiarze Cl_2 i wytworzonego HCl, jeszcze dosyć znaczne ilości dwuchloroetanu w postaci pary nasycającej gaz. Prężność pary $C_2H_4Cl_2$ wynosi: w 10° — 36,6 *mm Hg*, 20° — 61,0 *mm*, w 30° — 97,4 *mm*: 1 *l* gazu nasyconego parą $C_2H_4Cl_2$ w 20° zawiera więc ok. 0,35 *gr* dwuchloroetanu. Obliczając ilość $C_2H_4Cl_2$, wytworzonego z 1 *l* gazu pierwotnego o stężeniu C_2H_4 $a = 20\%$, znajdziemy przy 100%-wej wydajności — około 0,9 *gr*. $C_2H_4Cl_2$. W 0,8 *l* gazu odetylenowanego zawarte będzie ok. 0,28 *gr* $C_2H_4Cl_2$, co odpowiada ok. 30% całej ilości wytworzonego $C_2H_4Cl_2$. Ażeby uniknąć straty tak znacznych ilości produktu. musimy poddawać gaz odetylenowany wymywaniu za pomocą oleju chłonnego. Jako takiego oleju, używaliśmy zwykłego oleju antracenowego, stosowanego przez nas do wymywania benzoli z gazu. Przy użyciu oleju na 100 *l* gazu w ilości 250 *gr* otrzymaliśmy z oleju na *l* gazu pierwotnego 0,25 *gr* $C_2H_4Cl_2$; roztwór $C_2H_4Cl_2$ w oleju był 10—12%-owy, a więc koszt oddestylowania $C_2H_4Cl_2$ z oleju wypadnie nieznaczny. Odetylenowany gaz zawierał zaledwie ślady chlorków, które usuwaliśmy zapomocą węgla aktywowanego, Możnaby też, oczywiście, całe pochłanianie $C_2H_4Cl_2$ wykonać zapomocą węgla aktywowanego. Gaz przed wejściem do skrubera z olejem przemywamy wodą (w celu pochłonięcia HCl i części Cl_2) i wodą z ługiem (0,5-%wy roztwór) ewentualnie mlekiem wapiennem (w celu usunięcia reszty Cl_2). Ponieważ woda rozpuszcza pewne ilości $C_2H_4Cl_2$, mia-

nowicie w 10^0 — 1 *l* wody 0,885 *gr*, w 20^0 — 0,869 *gr*, więc wodę oraz wodę z ługiem należy używać na skrubery wielokrotnie, aż do nasycenia, tę samą, dodając w miarę potrzeby odpowiednią ilość ługu (mleka wapiennego).

Według opisanej tu metody przechlorowaliśmy w kilku doświadczeniach ok. 10.000 *l* gazu, otrzymanego przez pirogenację ropy w 700^0, o zawartości etylenu ok. 20—22^0. „Chlorowniki" (skrubery wypełnione ciętemi pałeczkami szklanemi) złączone były bezpośrednio z urządzeniem do otrzymywania gazu (opisanem w Przemyśle Chemicznym, **5**. 207 (1921), który szedł do nich po uprzedniem oddzieleniu smoły i wymyciu benzoli. Doświadczenia dały zupełnie dobre rezultaty, potwierdzające celowość i techniczną wykonalność opracowanej metody. Ilość pochłoniętego (przechlorowanego) etylenu wynosiła do 85—90% pierwotnie zawartej w gazie, przy użyciu 10% nadmiaru chloru. Pożyteczna pojemność chlorowników (było ich dwa, jeden za drugim), wynosiła 1,3 *l*, a szybkość przechodzenia gazu około 60 *l*/godz.. Czas przebywania mieszaniny gazowej w chlorownikach wynosił więc 1,3 min. Podstawiając do podanego wyżej wzoru: $t = \frac{W(100+a)}{100 . K . a(100-W)}$ $t = 1{,}3$ min., $W = 85\%$, $a = 20$ (% etylenu w pierwotnym gazie), znajdziemy $K = 0{,}26$. Produkcja chlorków na godzinę wynosiła ok. 45 *gr*. A więc pojemność pożyteczna chlorowników na 100 *kg* chlorków na godzinę wyniesie ok. 3 m^3 Produkcja na dobę 2,4 *t* chlorków wymaga pojemności wieży ok. 3 m^3, a więc np. $H = 10\ m$, $D = 0{,}7\ m$.

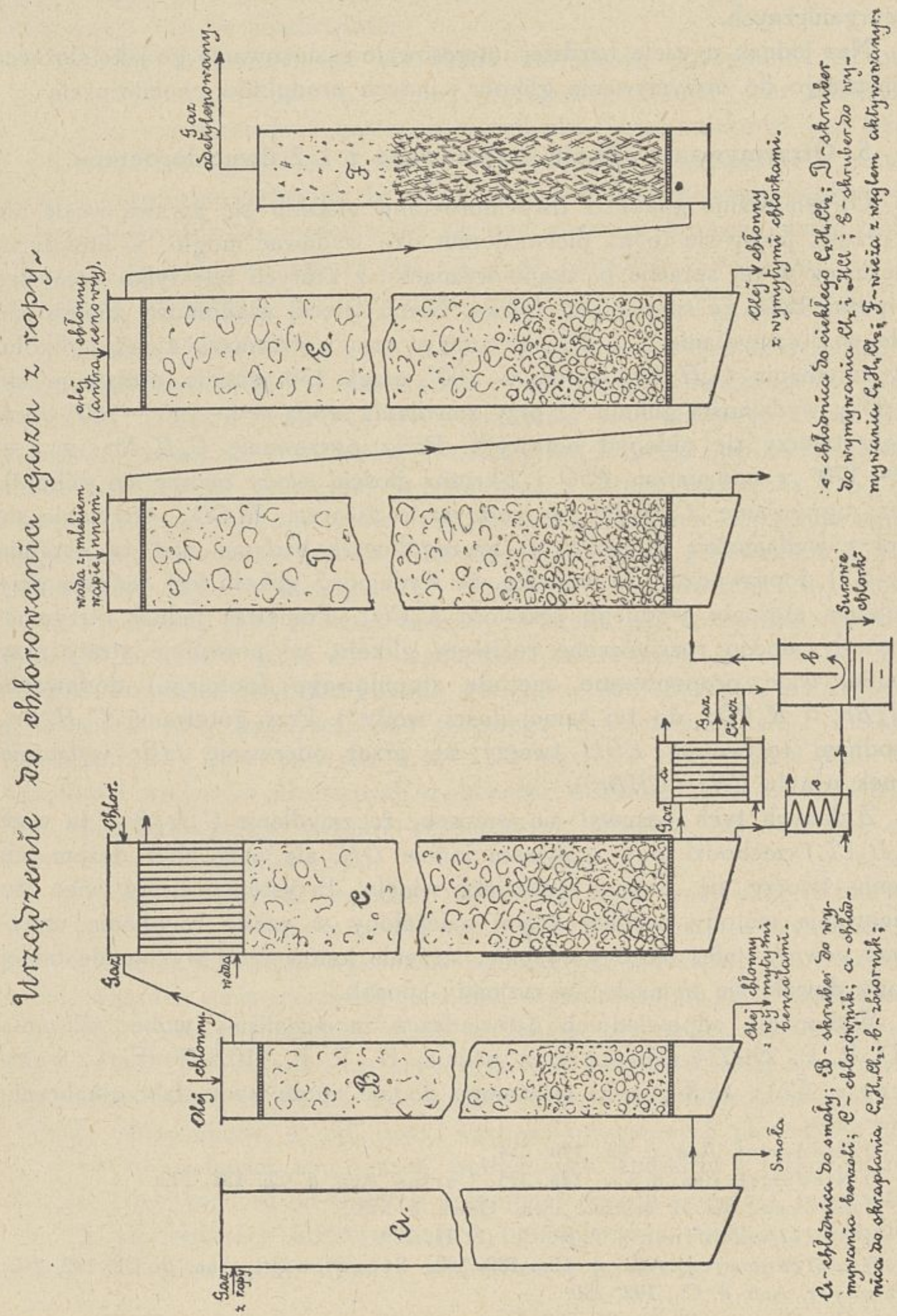
Ze 100 *kg* ropy uzyskujemy w ten sposób 45 *kg* chlorków surowych, przyczem ok. 30% tej ilości otrzymujemy z oleju chłonnego przez destylację. Po wymyciu surowych chlorków roztworem sody i wodą otrzymuje się z nich przez destylację i rektyfikację ok. 40 *kg* technicznie czystego 1. 2. dwuchloroetanu, wrzącego w 82°—84° o $n_D^{20} = 1{,}4455$; chemicznie czysty $C_2H_4Cl_2$ posiada p. wrz. 83°—83,5° i $n_D^{20} = 1{,}4445$. Wydajność technicznie czystego dwuchloroetanu z surowych chlorków wynosi więc ok. 90%, wydajność zaś z etylenu, zawartego w pierwotnym gazie — ok. 80% teoretycznej. Jako produkt uboczny otrzymujemy ze 100 *kg* ropy ok. 4 *kg* wyższych chlorków.

Rys. *2*. podaje schemat fabrykacji surowego dwuchloroetanu według opisanej metody. (Metoda ta chroniona jest przez patent P. U. P. za Nr. 4832).

W ten sposób pierwsze zadanie nasze, t. j. otrzymywanie technicznie czystego 1. 2. dwuchloroetanu z gazu od pirogenacji ropy (w 700°), możemy uważać za zupełnie pomyślnie rozwiązane pod względem technicznym i dojrzałe do urzeczywistnienia przemysłowego.

W celu zmniejszenia pojemności chlorowników przy produkcji na wielką skalę, możnaby wprowadzić chlorowanie pod ciśnieniem, np. 10 atm.; po-

jemność chlorowników oraz skruberów do przemywania gazu mogłaby wtedy być zmniejszona (teoretycznie licząc) 10-krotnie.



Rys. 2.

Główne własności fizyczne 1. 2. dwuchloroetanu były już wymienione.

Co do zastosowań, to może on je znaleźć już bezpośrednio, jako dobry rozpuszczalnik dla tłuszczów, węglowodorów i wielu innych ciał organicznych i nieorganicznych.

Nas jednak o wiele bardziej interesowało zastosowanie go jako surowca chemicznego do otrzymywania glikolu i innych produktów chemicznych.

5. Otrzymywanie glikolu etylenowego z 1. 2. dwuchloroetanu.

Otrzymywanie glikolu z dwuchloroetanu okazało się sprawą wcale nie tak prostą, jakby się to na pierwszy rzut oka wydawać mogło. W literaturze znaleźliśmy w tej sprawie b. skąpe wzmianki, z których tyle tylko domyśleć się można było, że sprawa jest ciężka. Nieco więcej wiadomości znaleść się udało co do zmydlania 1. 2. dwubromoetanu i otrzymania z niego glikolu. Przy zmydlaniu $C_2H_4Br_2$ wodą w 100° przez 130 godzin otrzymuje się ok. 60% wydajności glikolu [1]; przy zmydlaniu wodą w $t=140^0$—160^0 obok glikolu tworzy się aldehyd octowy [2]. Przez ogrzewanie $C_2H_4Br_2$ w $t = 140^0$—170^0 z nadmiarem PbO i 2-krotną ilością wody tworzy się glikol [3]. Przez ogrzewanie $C_2H_4Br_2$ z wodnym roztworem K_2CO_3 otrzymuje się glikol z wydajnością 50—60% [4]. Szczegółowsze badania nad tą ostatnią metodą [5] doprowadziły do wniosku, że wydajność glikolu jest większa przy mniejszem stężeniu wodnego roztworu K_2CO_3. Ponieważ jednak otrzymuje się wtedy mocno rozcieńczone roztwory glikolu, co powoduje straty przy stężaniu, więc proponowano metodę stopniowego (porcjami) dodawania $C_2H_4Br_2$ i K_2CO_3 do tej samej ilości wody [6]. Przy gotowaniu $C_2H_4Br_2$ z wodnym roztworem KOH tworzy się przez oderwanie HBr wyłącznie bromek winylu $CH_2=CHBr$ [7]).

Z danych tych nasuwał się wniosek, że zmydlanie $C_2H_4Br_2$, (a więc i $C_2H_4Cl_2$) zachodzi pod wpływem jonow OH, ale przy zbyt dużem ich stężeniu tworzy się bromek (chlorek) winylu. Przystępowaliśmy więc do opracowania metody, według której należałoby w czasie zmydlania utrzymywać pewne stałe, niezbyt wysokie, stężenie jonów OH; wykonanie takiej metody dawało się pomyśleć w rozmaity sposób.

Wykonania odpowiednich doświadczeń zaniechaliśmy wobec ukazania się D. R. P. 299074 (Matter), a później D. R. P. 410.857 (Farb. Fabr. Bayer u. Co); według tego ostatniego dodaje się do wody słabo alkalicznie

---

[1]) Niederist, Ann. d. Ch. **196**, 354.

[2]) Niederist, Ann. d. Ch., **186**, 393: Carius, Ann. d. Ch. **131**, 173.

[3]) Eltekow, Ber. d. deutsch. chem. Gesch. **6**, 558.

[4]) Zeller u. Hüffner, J. f. pr. Ch. (2) **11**, 229.

[5]) Lietzenmayer, Ann. d. Ch., **180**, 282; Stępniewski, Ann. d. Ch. **192**, 240; Erlenmeyer, Ann. d. Ch. **192**, 250.

[6]) Grosheintz, Bl. (2), **31**, 292; Haworth i Perkin, J. ch. Soc., **69**, 175.

[7]) Stępniewski, Ann. d. Ch., **192**, 240.

reagujące sole (szczawian potasu, octan wapnia, fosforan sodu), a następnie w miarę postępu reakcji, K_2CO_3 w takiej ilości, ażeby nie przekroczyć stosownego stopnia alkaliczności.

Oprócz bezpośredniego zmydlania haloidków, próbowano też otrzymywać glikol na drodze pośredniej, przez otrzymywanie estru glikolowego z kwasem organicznym i następne zmydlanie, które zachodzi już łatwiej. Próbowano np. ogrzewać $C_2H_4Br_2$ w alkoholowym roztworze z octanem potasu, zauważono przytem, że obok octanu glikolu powstaje wolny glikol i octan etylowy [1]), co wytłomaczyć się daje przez następujące stadja reakcji:

(1) $C_2H_4Br_2 + 2\ CH_3COOK \longrightarrow C_2H_4\ (OCOCH_3)_2 + 2\ KBr;$

(2) $C_2H_4\ (OCOCH_3)_2 + 2\ C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4\ (OH)_2 + 2\ C_2H_5OCOCH_3.$

W Encyklopedji Ulmana (t. II, s. 9) znajdujemy opis następującej metody, stosowanej jakoby w czasie wojny przez fabrykę chemiczną Th. Goldschmidt: $C_2H_4Br_2 + CH_3COOH +$ niewielką ilość octowego kwasu (lodowatego) ogrzewa się z chłodnicą zwrotną przez 10 godz.; po oddestylowaniu cieczy pod próżnią gotuje się ją ponownie z drugą cząsteczką CH_3COOK i kw. octowym; następnie przez frakcjonowaną destylację otrzymuje się prawie ilościowo dwuoctan glikolu. Ten zmydla się przez gotowanie z CH_3OH, zawierającym 1—2% suchego HCl. Otrzymuje się glikol z 90% wydajnością i octan metylowy jako produkt uboczny. Metoda ta, sprawdzona przez nas dla $C_2H_4Br_2$, dała około 80% wydajności teoretycznej glikolu. Dr. K. H. Meyer otrzymuje dwuoctan glikolu, gotując w 230° $C_2H_4Cl_2$ z CH_3COOK, z dodaniem jako rozpuszczalnika gotowego dwuoctanu (D. R. P. 332.677). Rodebusch (pat. ameryk. 1,402.317) ogrzewa równoważne ilości dwuhaloidku i węglanów alkalicznych w obecności alkoholu, C_2H_5OH lub CH_3OH, oraz soli alkalicznych kwasów organicznych. (Porówn. też dalej pat. amer. Brooks'a i Humphrey'a).

Opracowanie pod względem technologicznym metody otrzymywania glikolu przez zmydlanie dwuchloroetanu wymagało znalezienia takich warunków wykonania potrzebnych procesów, które czyniłyby zadość zasadzie umiaru technologicznego, prowadzącej do najniższych kosztów produkcji. Koszty produkcji zależą w danym przypadku od następujących czynników: 1) wydajności czystego produktu, czyli od ilości surowca, użytego na jednostkę produktu, 2) od ceny użytego surowca, 3) od ilości i ceny użytych odczynników, 4) od ilości i wartości otrzymanych produktów ubocznych, 5) od wielkości amortyzacji potrzebnych aparatów i urządzeń, 6) od kosztów robocizny, 7) od kosztów potrzebnej energji: cieplnej, mechanicznej etc., 8) od wielkości kosztów stałych (administracja, personel techniczny, koszty handlowe etc.). Koszty wyliczone w punktach 5, 6, 8 i częściowo

[1]) Atkinson, Phil. Magaz., **66**, 433; E. Demole, Ber. d. deutsch. ch. Ges. **7** 641; Henry, Bl. [3], **17**, 207.

w p. 7, zależą w wysokiej mierze od ilości czasu, potrzebnego do wykonania procesów (np. czasu zmydlania). Koszty aparatury (do zmydlania) zależą dość znacznie od tego, czy zmydlanie da się wykonać pod zwykłem ciśnieniem, czy też wymagać będzie autoklawów, w tym ostatnim przypadku — od wysokości stosowanego ciśnienia. Koszty stężania otrzymanych roztworów glikolu zależeć będą od koncentracji pierwotnego roztworu.

Dążyliśmy więc od odnalezienia takich warunków zmydlania, przy których otrzymaćbyśmy mogli dostateczną wydajność glikolu, przy użyciu niezbyt drogich odczynników, w czasie możliwie krótkim i w temperaturze niezbyt wysokiej, z użyciem niezbyt znacznej ilości rozpuszczalnika (wody), tak ażeby stężenie otrzymanego w roztworze glikolu było dostatecznie duże.

Wobec braku odpowiednich danych w literaturze, zaczęliśmy pracę naszą od szeregu doświadczeń, których celem było ustalenie, choćby zgrubsza, kinetyki procesu zmydlania.

Szybkość zmydlania oznaczaliśmy, oznaczając przez odpowiednie mianowanie stężenie utworzonych jonów Cl'. Miara przyrostu stężenia jonów Cl' nie jest właściwie ścisłą miarą tworzenia się glikolu wobec tego, że obok głównego produktu (glikolu) mogą się tworzyć uboczne: np. chlorek winylu przez oderwanie HCl od dwuchloroetanu, tlenek etylenu, ewent. aldehyd octowy, przez oderwanie H_2O od glikolu i t. p. To też doświadczenia kinetyczne musiały być uzupełnione przez bezpośrednie otrzymywanie glikolu.

Pierwszy szereg pomiarów przeprowadziliśmy w temperaturze wrzenia mieszaniny $C_2H_4Cl_2$ i H_2O (ok. 80°). Próba zmydlania $C_2H_4Cl_2$ przez gotowanie z wodą wykazała, że reakcja ta idzie tak powoli, że nie ma szans technologicznego powodzenia: po 12 godz. uległo zmydleniu zaledwie 1,9% $C_2H_4Cl_2$, po 24 godz. — 3,0%, po 36 godz. — 5,1%.

Zmydlanie roztworem Na_2CO_3. Wykonaliśmy próby z $N/1$ i $N/2$ roztworem Na_2CO_3 przy użyciu dwukrotnej względem teorji ilości Na_2CO_3. Z $N/2$ roztworem otrzymaliśmy: po 12 godz. — ok. 50% wydajności, po 24 godz. — 63%. Z $N/1$ roztworem otrzymaliśmy: po 24 godz. ok. 49%, po 38 g. — 64%.

Stwierdziliśmy przez te doświadczenia z całą ścisłością ten fakt, że szybkość zmydlania dwuchloroetanu spada ze wzrostem stężenia roztworu sody i jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia tego roztworu.

Fakt ten potwierdziliśmy przez dodatkowe pomiary, wykonane w 100°, w zatopionych rurach, z $N/1$ i $2N$ roztworem sody. Otrzymaliśmy tu następujące rezultaty:

Wydajność:	z $N/1$ Na_2CO_3;	z $2N$ Na_2CO_3, w 100°.
Po 3 godz.	21,7%	10,2%
„ 6 „	32,8 „	17,6 „
„ 12 „	57,4 „	30,8 „
„ 24 „	76,3 „	55,2 „

a więc znów dwukrotne zmiejszenie szybkości reakcji z dwukrotnem zwiększeniem stężenia roztworu sody.

Ażeby wyjaśnić wpływ temperatury reakcji na jej szybkość, wykonaliśmy trzy serje pomiarów: w 100°, w 120° i w 140°, wszystkie z $N/1$ roztworem Na_2CO_3 (z dwukrotną ilością).

Znaleźliśmy, co następuje:

Szybkość zmydlania $C_2H_4Cl_2$ wodnym $N/1$ Na_2CO_3.

Wydajność:	w 100°;	w 120°;	w 140°.
Po 3 godz.	21,7%	—	45,0%
„ 6 „	32,8 „	46,6%	75,2 „
„ 12 „	57,4 „	78,4 „	82,5 „
„ 24 „	76,4 „	82,7 „	—

Mamy więc z podwyższeniem temperatury o 20° mniej więcej dwukrotne zwiększenie szybkości reakcji.

Ponieważ dwuchloroetan jest mało rozpuszczalny w wodzie, reakcja zmydlania w wodnym roztworze zachodzi w układzie dwufazowym, przyczem szybkość zmydlania jest proporcjonalna do stałego, lecz nieznacznego stężenia $C_2H_4Cl_2$ w fazie wodnej. Przez wykonanie reakcji w układzie jednofazowym można było oczekiwać zwiększenia szybkości zmydlania. Zastosowaliśmy więc zamiast czystego wodnego roztworu Na_2CO_3 roztwór alkoholo-wo-wodny, stosując 25%-owy alkohol. W takim alkoholu przy użyciu dwukrotnej ilości $N/1$ Na_2CO_3 dwuchloroetan był całkowicie rozpuszczony [1]).

Otrzymaliśmy następujące rezultaty:

Szybkość zmydlania $C_2H_4Cl_2$ alkoholo-wodnym $N/1$ Na_2CO_3.

Wydajność: w temp.:	wrzenia (80°);	100°;	120°.
Po 3 godz.	14,0%	40,9%	71,3%
„ 6 „	26,1 „	58,9 „	73,7 „
„ 12 „	38,8 „	70,3 „	74,5 „
„ 24 „	52,0 „	75,1 „	75,3 „

Z porównania tych danych z danemi dla czysto wodnego roztworu dochodzimy do wniosku, że szybkość zmydlania w alkoholowym roztworze jest: w 100° — ok. 2 razy, a w 120° — ok. 4 razy większa, niż w wodnym. Ze wzrostem temperatury o 20° szybkość reakcji w alkoholowym roztworze wzrasta ok. 4 razy, a więc dwukrotnie ze wzrostem temperatury o 10°.

Z opisanych doświadczeń zarysowywał się następujący sposób postępowania. Zmydlać $N/1$ (lub, co lepiej, jeszcze słabszym) roztworem Na_2CO_3 w autoklawie w temp. 140°, ok. 6 godz. dla czysto wodnego lub w 120° około 3 godz., dla alkoholowo-wodnego roztworu.

---

[1]) Można też oczekiwać zwiększenia szybkości zmydlania przez zemulgowanie $C_2H_4Cl_2$ w wodzie, zwiększające szybkość rozpuszczania. Odpowiednia metoda stanowi treść niem. pat. firmy Fr. Bayer u. Co (Friedländer, t. XIII, s. 64).

Przy takiej metodzie postępowania występuje jednak niepomyślna okoliczność, o której już wyżej wspominaliśmy: otrzymanie bardzo rozcieńczonych roztworów glikolu, co powoduje znaczne koszty stężania i straty glikolu w oddestylowanej wodzie. Przy użyciu $N/2$ roztworu sody, bez nadmiaru, i wydajności 80%, stężenie otrzymanego roztworu glikolu wyniosłoby zaledwie 2,5%. Należałoby więc, jak już o tem wyżej mówiono, dodawać stężony roztwór sody do autoklawu stopniowo, tak, żeby stężenie sody utrzymywać stale na pożądanym poziomie, np. $N/2$ roztworu.

Niestety, brak odpowiedniego autoklawu nie pozwolił nam wykonać potrzebnego doświadczenia. Wykonaliśmy tylko kilka doświadczeń w otwartych naczyniach i w zatopionych rurach w 120°, dodając po osiągnięciu potrzebnej wydajności nową porcję suchej sody i $C_2H_4Cl_2$ i powtarzając kilkakrotnie tę manipulację; chcieliśmy się w ten sposób przekonać, czy szybkość reakcji nie ulega przy dalszem dodawaniu substratów zahamowaniu przez coraz to większe stężenie produktów. Doświadczenia te doprowadziły do wniosku, że 2 i 3-krotne dodawanie sody nie zmniejsza szybkości reakcji.

Opierając się na tych doświadczeniach „kinetycznych“ [1]), wykonaliśmy kilka prób bezpośredniego otrzymywania glikolu w czystej postaci, w celu oznaczenia praktycznej wydajności.

Doświadczenie I. Zmydlanie wodnym roztworem $N/1$ Na_2CO_3 w autoklawie w 140°; do tej samej ilości wody (ok. 1000 cm^3) dodawano $C_2H_4Cl_2$ i suchą sodę 5-krotnie (zużywając ogółem 100 *gr* $C_2H_4Cl_2$), ogrzewając za każdym razem po 6 godz. Po ukończeniu reakcji i zobojętnieniu nadmiaru sody kw. solnym, roztwór zagęszczano pod próżnią, przyczem w miarę tworzenia się osadu *NaCl*, odcedzano go i zlekka przemywano wodą lub alkoholem. Wreszcie zagęszczony roztwór glikolu destylowano pod próżnią, pod ciśnieniem 44 *mm Hg* glikol etylenowy wrze w 122° (pod zwykłem ciśnieniem w 197°). Otrzymano 30 *gr* glikolu o $n_D^{25°} =$ $= 1{,}4293$ (dla czystego glikolu $n_D^{25°} = 1{,}4306$). Odpowiada to wydajności równej 47% teoretycznej. W soli, pozostającej w kolbce destylacyjnej, oraz w wodzie, odchodzącej przy destylacji, zawarta jest pewna ilość glikolu, którą szacujemy na ok. 8—10%; wydajność glikolu wynosiła więc w tem doświadczeniu 55—57% teoretycznej.

Doświadczenie II i III. Zmydlanie alkoholowo-wodnym roztworem $N/1$ Na_2CO_3 w autoklawie w 120°; pozostałe warunki, jak w doświadczeniu I; czas ogrzewania 3 godziny. Wydajność glikolu, bezpośrednio otrzymanego, 58%, doliczając zaś 8% na straty w soli i destylacie wodnoalkoholowym — 64% teoretycznej.

---

[1]) Szczegółowy opis doświadczeń, dotyczących kinetyki zmydlania $C_2H_4Cl_2$, a także $C_2H_4(OH)Cl$, podamy do druku oddzielnie, w „Rocznikach Chemji“.

W trakcie wykonywania opisanych tu doświadczeń zapoznaliśmy się z treścią kilku patentów, które proponują do zmydlania haloidków alkylowych (np. $C_2H_4Cl_2$) zastosować metodę, opartą na starych doświadczeniach E. Demole'a (porówn. wyżej). Według B. T. Brooks'a i J. Humphrey'a (pat. ameryk. 1.197.019) ogrzewa się 1 mol $C_2H_4Cl_2$ z pięciokrotną objętością alkoholu metylowego i z 3-ma molami mrówczanu sodowego w stalowym lub miedzianym autoklawie przez 7 godzin w 165°—170°. Dla lepszego wymieszania zawartości dobrze jest nadać autoklawowi ruch obrotowy. Po oziębieniu i otworzeniu autoklawu odsącza się $NaCl$ i $HCOONa$, przemywa osad CH_3OH i oddestylowuje CH_3OH, poczem destyluje się pod próżnią glikol. Wydajnośc glikolu ma wynosić 85% teoretycznej, przyczem ok. 7,5% otrzymuje się w postaci dwumrówczanu glikolowego.

Metodę tę sprawdziliśmy przedewszystkiem przez analityczne oznaczenie wydajności według ilości wytworzonych jonów Cl'. Nie posiadając autoklawu na wysokie ciśnienia, ogrzewaliśmy w 150° przez 10 godzin. Znaleźliśmy wydajność 93%. Zastępując mrówczan sodowy przez octan potasowy, otrzymaliśmy wydajność 93,4%.

Doświadczenia wykonane na większą skalę, dały w tych samych warunkach z 200 *gr* $C_2H_4Cl_2$ — 94 *gr* czystego glikolu etylenowego, czyli 76% wydajności teoretycznej. Ciśnienie w autoklawie doszło do 25 atm., autoklaw był bez mieszadła. Jako produkt uboczny otrzymaliśmy 168 *gr* czystego mrówczanu metylowego, wrzącego w 32—34°. W powtórnem doświadczeniu otrzymaliśmy wydajność 78%.

Porównanie i ocena wypróbowanych metod zmydlania. Wydajność wyniosła: dla metody I — zmydlanie wodnym roztworem Na_2CO_3, ogrzewanie 6 godz. w 140° — 56%; dla II-giej metody — zmydlanie alkoholowo-wodnym roztworem Na_2CO_3, 3 godz. w 120° — 64%; dla III metody — zmydlanie mrówczanem sodu w alkoholu metylowym, 10 g. w 150° — 77%. Ubocznych produktów reakcji nie potrafiliśmy wykryć; jest rzeczą prawdopodobną, że uboczny produkt jest ciałem gazowem, zapewne chlorkiem winylu, może — tlenkiem etylenu. Osiągniętych wydajności nie uważamy za ostatecznie ustalone, zarówno ze względu na zbyt małą liczbę doświadczeń, jako też — dla doświadczeń z Na_2CO_3 — dla braku prób, w których utrzymywanoby pewien stały a niski stopień alkaliczności, np. $N/4$ Na_2CO_3 (stosowaliśmy $N/1$ roztwór). W każdym razie przekonaliśmy się już, że wydajność można doprowadzić do 80%. Robota z CH_3OH wymaga autoklawów, wytrzymałych na ciśnienie 25 atm., z wodnym roztworem — 8 atm., z alkoholo-wodnym — 10 do 11 atm. Pod innemi względami metoda z CH_3OH jest wygodniejsza i korzystniejsza. Stężenie otrzymywanego glikolu jest przy tej metodzie dostatecznie wysokie (ok. 10%), przez jednorazowe dodanie odczynników, bez potrzeby uciekania się do ciągłego dodawania odczynnika i ciągłej kontroli stopnia alkaliczności. Otrzymany

roztwór glikolu w CH_3OH zawiera nieznaczne ilości soli, podczas kiedy roztwór wodny zawiera znaczną ilość $NaCl$, co powoduje komplikacje przy stężaniu i straty glikolu. Odpędzenie CH_3OH wymaga mniej ciepła; łatwiej też otrzymać bezwodny glikol. Koszty odczynników natomiast będą przy metodzie z CH_3OH znacznie wyższe, niż przy wodnej. Jeżeli przypuścić, że CH_3OH będzie regenerowany (z niewielką stratą), to ilości głównych odczynników przedstawią się dla porównywanych metod, jak następuje:

a) Z wodnym roztworem Na_2CO_3		b) Z CH_3OH-wym roztworem $HCOONa$	
na 100 *kg* glikolu etylenowego:			
(licząc wydajność 70%)		(wydajność 80%)	
Sody kalcynowanej, Na_2CO_3 —	244 *kg*	Mrówczanu sodu — (teoret. 2 mole)	273 *kg*
Dwuchloroetanu —	230 *kg*	Dwuchloroetanu —	201 *kg*
Produkty uboczne:			
Chlorku sodu —	186 *kg*	Chlorku sodu —	200 *kg*
		Mrówczanu metylow.	193 *kg*

W zestawieniu tem policzono ilość mrówczanu równą 2 molom, w praktyce stosowaliśmy 3 mole. Sól odsączona od CH_3OH zawiera mieszaninę $NaCl$ i (nadmiaru) $HCOONa$; mieszaninę tę wypadnie rozdzielić, ażeby regenerować drogi $HCOONa$, pociągnie to za sobą dodatkowe koszty. W jednej i w drugiej metodzie otrzymujemy jako odpadek $NaCl$, który może być zawrócony do fabrykacji chloru. Wyższy koszt mrówczanu w porównaniu z sodą zostaje wyrównany przez otrzymany, jako uboczny produkt, mrówczan metylowy. Gdyby na mrówczan ten nie było zbytu, wtedy wypadnie go zmydlać (np. za pomocą $NaOH$), regenerując w ten sposób mrówczan sodowy i część CH_3OH.

Nie podajemy tu szczegółowej kalkulacji kosztów własnych glikolu etylenowego dla rozmaitych warunków (cen etylenu, chloru, sody etc.). Możemy jednak stwierdzić, że koszty te wypadną w każdym razie znacznie poniżej ceny sprzedażnej gliceryny, wynosząc ok. 50—60% tej ceny.

Własności fizyczne i chemiczne glikolu są zbliżone do własności gliceryny, jak to wypada z ich bezpośredniego pokrewieństwa chemicznego:

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Glikol etylenowy — Gliceryna.

Jest glikol cieczą dosyć gęstą i lepką (bardziej jednak ruchliwą od gliceryny), o słodkim smaku i wybitnie hygroskopijnych własnościach. Punkt wrzenia: przy 760 *mm Hg* 197 — 197,4°, w 44 *mm* — 122,5°, $n_D^{20°}$ = = 1,42743 (Landolt), $n_D^{25°}$ = 1,43063 (Walden), $d^{25°}$ = 1,1097, $d\frac{19,3°}{4°}$ = = 1,1134.

Zastosowania, jakie może znaleźć glikol lub jego pochodne (estry), są naogół te same, jakie znajduje gliceryna. Uważając je za powszechnie znane, pomijamy tu ich opis. Powiemy tylko parę słów o t. zw. nitroglikolu, (właściwie estrze dwuazotowym glikolu):

$$\begin{array}{c} CH_2ONO_2 \\ | \\ CH_2ONO_2 \end{array}$$

Nitroglikol otrzymuje się z czystego bezwodnego glikolu w ten sam sposób, jak nitrogliceryna (przez działanie na zimno mieszaniny kwasów H_2SO_4 i HNO_3) i posiada zbliżone własności, różniąc się tylko nieco wyraźniejszą lotnością. Jako materjał wybuchowy nitroglikol w niczem nie ustępuje nitroglicerynie, a nawet przewyższa ją cokolwiek pod względem siły wybuchu. Dynamity i prochy bezdymne, wytworzone z nitroglikolu, zastępują dynamity i prochy nitroglicerynowe [1]).

Fabryka chemiczna „Kalk" opatentowała opracowaną w czasie wojny metodę otrzymywania nitroglikolu przez bezpośrednie „nitrowanie" etylenu mieszaniną H_2SO_4 i HNO_3 [2]). Otrzymuje się jednak wtedy, obok nitroglikolu, jako produkt uboczny ester azotowy alkoholu β-nitroetylowego [3]), $CH_2ONO_2-CH_2 . NO_2$; czyni to koniecznem zastosowanie specjalnych metod oczyszczania surowego produktu. Ta sama firma opatentowała później sposób otrzymywania nitroglikolu przez „nitrowanie" tlenku etylenu [4]).

6. Otrzymywanie chlorku winylu i produktów jego polimeryzacji.

Badając działanie roztworu *NaOH* na 1 . 2. dwuchloroetan, znaleźliśmy, że przy gotowaniu $C_2H_4Cl_2$ z *N*/2 *NaOH* (użytym w podwójnej ilości względem teorji) jedynym produktem reakcji jest gazowy chlorek winylu, $CH_2 = CHCl$, tworzący się przez oderwanie *HCl* od $C_2H_4Cl_2$:

$$C_2H_4Cl_2 + NaOH \longrightarrow C_2H_3Cl + NaCl + H_2O.$$

Reakcja zachodzi dość szybko, wydajność wynosi: po 0,5 godz. — 44%, po 1 godz. 74,5%, po 2 godz. — 95%. Ilość zebranych litrów gazu zgadzała się z obliczoną według rezultatów mianowania roztworu.

---

1) Annibale Moreschi, według Chem. Centralbl., 1922. II, s. 291.
2) D. R. P.: 338.056, 341.720, 349.349, 360.455, 372.505, 384.107, 386.687.
3) H. Wieland i E. Sakellarios, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 53, 201 (1920).
4) D. R. P. 390.620.

Ta łatwość otrzymywania chlorku winylu skłoniła nas do zainteresowania się sprawą technicznych jego zastosowań. Z prac rosyjskich chemików Lwowa i Ostromyśleńskiego [1]) wiadomo nam było, że bromek winylu pod wpływem naświetlania dość łatwo się polimeryzuje. Polimer jest bezpostaciowem białem ciałem, odpowiadającem wzorowi: $(C_2H_3Br)n$; przypisać mu prawdopodobnie należy wzór

$$\ldots . CH_2 . CHBr . CH_2 . CHBr . CH_2 . CHBr \ldots .$$

i zamkniętą (cykliczną) budowę. Według Ostromyśleńskiego produkt ten identyczny jest z produktem przyłączenia Br_2 do syntetycznego kauczuku, otrzymanego przez polimeryzację erytrenu , $(C_4H_6Br_2)n$.

Literatura, dotycząca chlorku winylu, jest bardzo skąpa. Dotyczy wyłącznie sposobów otrzymywania. Liebig i Regnault [2]) otrzymywali chlorek winylu z 1.2. dwuchloroetanu i alkoholowego *KOH*. Würtz i Frappoli [3]) — przez działanie alkoholanu sodowego. H. Biltz [4]) otrzymuje C_2H_3Cl, przepuszczając parę $C_2H_4Cl_2$ nad ogrzanym do czerwoności pumeksem. Griesheim-Elektron [5]) opatentowali metodę otrzymywania C_2H_3Cl z acetylenu i *HCl* przez przepuszczanie mieszaniny nad pumeksem, nasyconym $HgCl_2$ i ogrzanym do 180^0.

O spolimeryzowanym chlorku winylu żadnych wiadomości w literaturze nie znaleźliśmy. Wobec tego, że chlorek winylu może się stać produktem bardzo tanim, o ile go otrzymywać będziemy z $C_2H_4Cl_2$ przez pirogenetyczne (przy udziale ciał kontaktowych) odrywanie *HCl*, postanowiliśmy zbadać szczegółowiej sprawę otrzymywania tego związku, warunków jego polimeryzacji i własności polimeru. Pomimo, że liczba t. zw. sztucznych mas plastycznych jest już dość znaczna (główne: celuloid, galalit, bakelit, acetylo-celuloza, kauczuk syntetyczny), zawsze jeszcze obok nich znaleść się może miejsce dla nowego produktu, jeżeli będzie on posiadał nowe dodatnie cechy fizyczne, chemiczne lub mechaniczne, a przytem zalecać się będzie taniością. Dodatnią cechą, którą a priori można było przypisać polimerowi chlorku winylu, będzie jego bardzo trudna palność.

Otrzymywaliśmy chlorek winylu przez gotowanie $C_2H_4Cl_2$ z 3 normalnym roztworem *NaOH* w 75°/₀ alkoholu, używając na 100 *gr* $C_2H_4Cl_2$ 1 *l* takiego roztworu. Przekonawszy się, że C_2H_3Cl jest dość znacznie rozpuszczalny w wodzie, zbieraliśmy go (jako gaz, p. wrz. ok. —17^0) nad 10-°/₀-wym *NaOH*, w którym rozpuszczalność jego jest bardzo nieznaczna. Otrzymaną objętość gazu mierzyliśmy i oznaczaliśmy w nim zawartość

---

[1]) J. Ostromyślenskij: Kauczuk (książka).

[2]) Ann. d. Ch., **14**, 28 i 34.

[3]) Ann. d. Ch., **108**, 224.

[4]) Ber. d. deutschen. Ges., **35**, 3525.

[5]) D. R. P. 278.249.

C_2H_3Cl (pochłanianie dymiącym H_2SO_4). Przerobiwszy w ten sposób kilkanaście porcyj, przekonaliśmy się, że wydajność C_2H_3Cl z $C_2H_4Cl_2$ jest prawie teoretyczna (99,0% do 100%). Następnie otrzymany C_2H_3Cl, wysuszony chlorkiem wapnia, skraplaliśmy w rurach, przygotowanych do zatopienia, umieszczonych w naczyniu Dewara z mieszaniną stałego CO_2 i alkoholu z eterem. (Temp. poniżej —50%).

Zbadaliśmy też rozpuszczalność C_2H_3Cl w niektórych organicznych rozpuszczalnikach, przyczem rozpuszczalność jego w toluolu, chloroformie, dwuchloroetanie, w mieszaninie fenolu i krezolu, terpentynie (a zapewne i w wielu innych organicznych cieczach) okazała się dość znaczna, tak, że w temperaturze nieco poniżej 0^0 można było otrzymać roztwory, zawierające na 100 cm^3 rozpuszczalnika 50—100 *gr* C_2H_3Cl.

Chlorek winylu, w zatopionych rurach (ok. 10—15 *gr* C_2H_3Cl w każdej) poddawany był polimeryzacji.

Próby polimeryzacji bez naświetlania. Czysty chlorek winylu, pozostawiony w ciemności, w przeciągu 3—4 miesięcy nie uległ żadnym zmianom, o czem przekonaliśmy się „oddestylowując" chlorek winylu (w temp. pokojowej) i mierząc otrzymaną ilość gazu.

Próby z katalizatorami bez naświetlania. Wypróbowano dodatek następujących katalizatorów, użytych w ilości 0,2—0,3 *gr* na 10—15 *gr* chlorku winylu: S, PCl_3, SCl_2, PCl_5, BCl_3, $SiCl_4$, suchy HCl, $AlBr_3$, H_2SO_4 stęż., pyłek $Zn + C_2H_5OH$, pyłek $Al + C_2H_5OH$, $(CH_3COO)_2U$, $(CH_3)_2BO_4$, P biały i niektóre inne. Ze wszystkich tych ciał jedynie BCl_3 okazał się dobrym katalizatorem: już po upływie 24 godz. rura zapełniła się stałym produktem polimeryzacji, poczem dalszego postępu polimeryzacji nie można było zauważyć. Po kilkunastu dniach pozostawania w ciemności rurę otworzono i po odpędzeniu chlorku winylu zważono otrzymany polimer: wydajność wyniosła ok. 50% użytego chlorku winylu, a 100% po uwzględnieniu chlorku winylu, który nie uległ polimeryzacji, własności otrzymanego polimeru były takie same, jak otrzymanego przez naświetlanie. Wszystkie pozostałe „katalizatory" nie dały efektu: po 30 dniach pozostawania w ciemności chlorek winylu nie uległ żadnej zmianie.

Próby polimeryzacji przez działanie światła słonecznego. *a)* Bez dodania rozpuszczalnika lub katalizatora. Doświadczenia były wykonane w lutym — marcu 1925 r. Przez cały czas doświadczeń zaledwie kilka dni było słonecznych, przeważnie panowało 100-procentowe zachmurzenie. W tych warunkach początek polimeryzacji (lekkie zmętnienie cieczy) następował po kilku dniach, poczem zmętnienie i tworzenie się bez postaciowego osadu postępowało szybko naprzód, dochodziło do pewnego maximum (po dalszych 5 — 10 dniach), poczem dalszych zmian nie można już było zauważyć. Po 20—30 dniach rury otwierano, odpędzano chlorek winylu i ważono polimer: wydajność wynosiła 45—50% użytego chlorku winylu.

b) Z dodaniem rozpuszczalników. Zrobiono próby z dodaniem do chlorku winylu następujących rozpuszczalników: fenolu z krezolem, terpentyny, kwasu olejowego, toluolu, $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$. Fenol, terpentyna i kwas olejowy zahamowały całkowicie polimeryzację: po 30 dniach naświetlania wydajność polimeru — zero, całą ilość niezmienionego chlorku winylu otrzymano z powrotem. Toluol i chloroform również hamowały polimeryzację, lecz w stopniu słabszym: z toluolem otrzymano po 40 dniach wydajność — 5%, z chloroformem — 15% (przyczem znaczna część produktu polimeryzacji była rozpuszczona w chloroformie). Najsłabsze działanie hamujące okazał dwuchloroetan, z którym po 25 dniach otrzymano wydajność 35%. Polimeryzacja, z zewnętrznego wyglądu sądząc, zachodziła tu inaczej. Nie zauważono tu przez cały czas wypadania osadu, lecz klarowny przezroczysty roztwór zaczął stopniowo gęstnieć, dochodząc do gęstości gliceryny, w drugiej zaś próbie, w której stężenie chlorku winylu było większe, tworząc wreszcie nieruchliwą galaretkę, przypominającą gel żelatyny. Otrzymany produkt polimeryzacji posiadał te same własności, co i w innych doświadczeniach. Zaobserwowane zjawiska zrozumieliśmy w ten sposób, że tworzący się polimer daje w $C_2H_4Cl_2$ koloidalny roztwór, a później gel.

Dalsze doświadczenia stwierdziły, że gotowy polimer otrzymany na tej czy innej drodze, jest rzeczywiście rozpuszczalny w dwuchloroetanie.

c) Z dodaniem „katalizatorów". Wystawiono na działanie światła słonecznego próby chlorku winylu z dodaniem niewielkich ilości następujących katalizatorów: $ZnCl_2$, $AlBr_3$, HCl stęż., H_2SO_4 stęż., pył. $Zn+C_2H_5OH$, pył. $Al+C_2H_5OH$, BCl_3. Działanie przyśpieszające okazał tylko BCl_3, który już po 24 godz. dał obfity osad polimeru, podobnie jak w ciemności; po 20 dniach oznaczono ilość polimeru, która wyniosła 45%. Z pozostałych katalizatorów: $ZnCl_2$ i stęż. HCl zahamowały reakcję w nieznacznym zresztą stopniu, dając wydajności 40% i 35%. Pozostałe „katalizatory" ($AlBr_3$, H_2SO_4 stęż., pył. Zn, pył. Al) całkowicie zahamowały polimaryzację, całą ilość chlorku winylu otrzymano z powrotem.

Próby z naświetlaniem lampą łukową (300 świec) i zwykłą lampą żarową (150 świec). Polimeryzacja zaczyna się i zachodzi szybciej (początek po 24 godz.), lecz wydajność, po jak najdłuższem nawet naświetlaniu, nie przekroczyła 55%.

Próby polimeryzacji bromku winylu. Kilka prób, wykonanych przez naświetlanie na słońcu i w świetle lampy żarowej, wykazały: 1) że polimeryzacja zachodzi tu szybciej, 2) wydajność jest większa (do 70%), 3) produkt otrzymany przez dłuższe naświetlanie posiada ciemną (brudno fiołkową) barwę, podczas kiedy polimer chlorku winylu otrzymujemy jako masę białą lub zlekka kremową.

Jako główny wniosek z prób nad polimeryzacją, dochodzimy do przekonania, że reakcja polimeryzacji chlorku winylu, zarówno pod wpływem

światła, jak katalizatorów (BCl_3), nie dochodzi do końca, lecz zatrzymuje się przy pewnej wydajności (ok. 50—55%); polimer znajduje się wtedy w stanie równowagi z monomerem C_2H_3Cl. Takie same zjawisko zaobserwowali inni badacze dla C_2H_3Br, tylko że tam granica wydajności jest wyższa (60—65%).

Główne własności otrzymanego polimeru chlorku winylu. Polimer chlorku winylu jest ciałem białem, bezpostaciowem, tworzącem proszek, grudki, zlepki lub błonki, zależnie od warunków powstawania, jest ciałem niezwilżającem się wodą (chcąc go zwilżyć wodą, trzeba uprzednio zwilżyć go alkoholem), bardzo trudno palnem. Przy rozcieraniu silnie się elektryzuje i przywiera do tłuczka. Otrzymane z niego błony, pocierane np. kawałkiem suchego sukna, elektryzują się b. silnie. Jest więc polimer silnym dielektrykiem i mógłby może znaleść zastosowanie dla celów elektro-izolacji. Rozpuszczalność: W wodzie zimnej i gorącej C_2H_3Cl jest zupełnie nierozpuszczalny. Chloroform, octan etylowy, octan amylowy (zapewne inne estry) na gorąco rozpuszczają nieznaczne ilości C_2H_3Cl. Benzol, toluol, nitrobentol nie rozpuszczają go prawie zupełnie, nawet na gorąco. Jedynie dobremi rozpuszczalnikami okazał się 1. 2. dwuchloroetan i niektóre inne wielohaloidki alkylowe. Polimer zachowuje się wobec ostatnio wymienionych „dobrych" rozpuszczalników podobnie, jak żelatyna wobec wody: na zimno pęcznieje, nie dając jeszcze roztworu, dopiero przy ogrzewaniu np. w 75—80°, zaczyna dawać stopniowo gęsty lepki roztwór, który przy większem stężeniu polimeru na zimno zastyga na galaretę. Roztwory 4—8%-owe mają jeszcze jednolitą konsystencję, przy stężeniu wyższem roztwór stopniowo wydziela grudki skrzepu. Mamy tu więc do czynienia z typowym koloidalnym roztworem (liofilny koloid). Z roztworu w dwuchloroetanie alkohol etylowy strąca polimer w postaci kłaczkowatego białego osadu. Benzol, aceton, estry (mrówczany, octany) nie strącają polimeru z roztworu.

Przy ogrzewaniu do 70—80° polimer nie zmienia się, powyżej 100° stopniowo ciemnieje, w 120—130° czernieje i zaczyna wydzielać HCl. Przy gotowaniu z wodą (6—10 godzin) lub $1/5N$ ługiem odrywania HCl nie zauważyliśmy.

Wszystkie opisane tu własności były jednakowe dla różnych preparatów, niezależnie od sposobu ich otrzymania (z naświetlaniem, bez naświetlania i t. d.).

Analiza elementarna dała: Polimer $(C_2H_3Cl)n$

	znaleziono I	znaleziono II	obliczono
C	38,04	38,31	38,7
H	5,08	4,98	4,84
Cl	55,5	55,2	56,4

Sądząc z tych danych, posiada polimer rzeczywiście najprostszy wzór $(C_2H_3Cl)n$.

B ł o n y i l a k i e r y z p o l i m e r u c h l o r k u w i n y l u. Jeżeli roztwór polimeru w 1. 2. dwuchloroetanie wylać na szklaną płytkę, to po odparowaniu rozpuszczalnika pozostaje — cieńsza lub grubsza — błonka, prawie całkowicie przezroczysta i słabo zabarwiona na żółto. Początkowo błona ta jest elastyczną, daje się zginać, składać etc. Po paru jednak dniach staje się bardziej krucha, wreszcie tak krucha, że przy uderzeniu pęka na kawałki. Taką stopniową zmianę własności łatwo zrozumieć, przyjmując pod uwagę stopniowe, coraz powolniejsze, ulatnianie się rozpuszczalnika. Porównywując błonki, otrzymane z $(C_2H_3Cl)n$ z błonkami, otrzymanemi z acetylocelulozy, znaleźliśmy jeszcze jedną różnicę na niekorzyść naszego preparatu, mniejszą wytrzymałość mechaniczną np. na rozerwanie. Czy te cechy ujemne polimeru $(C_2H_3Cl)n$ dadzą się poprawić? Co do kruchości po wyschnięciu, to, zdaje się nam, że cechę tę można będzie poprawić przez wprowadzanie do roztworu $(C_2H_3Cl)n$ w lotnym rozpuszczalniku nielotnego rozpuszczalnika, posiadającego pewne powinowactwo do wody (wilgoci powietrza). Wytrzymałość mechaniczną poprawić będzie trudniej. Natomiast $(C_2H_3Cl)n$ posiada dwie cenne zalety: niepalność i zdolność do izolacji elektrycznej.

Próbowaliśmy też otrzymywać lakiery z $(C_2H_3Cl)n$, rozpuszczonego w 1. 2. dwuchloroetanie, z dodaniem innych rozpuszczalników (benzolu, acetonu). Dobrym okazał się lakier, przygotowany jako 8%-owy roztwór w $C_2H_4Cl_2$ z dodaniem nieznacznej ilości pięciochloroetanu (C_2HCl_5). Płótno, pokryte tym lakierem zachowywało się podobnie, jak pokryte cellonem (roztworem acetylo-celulozy), wykazując jednak mniejszą sztywność i wytrzymałość mechaniczną.

Niezrażeni otrzymanemi rezultatami, będziemy prowadzili dalej próby otrzymywania błon i lakierów z $(C_2H_3Cl)n$.

7. Otrzymywanie chlorohydryny etylenowej $[C_2H_4(OH)Cl]$.

Ze znanych metod otrzymywania $C_2H_4(OH)Cl$, sposoby, polegające na działaniu HCl[1]) (lub S_2Cl_2[2]), $SiCl_4$)[3]) na glikol etylenowy, nie interesowały nas zupełnie, gdyż celem otrzymywania $C_2H_4(OH)Cl$ była dla nas właśnie możność otrzymywania z niej glikolu. Celem naszych wysiłków było opracowanie technologicznej metody otrzymywania chlorohydryny bezpośrednio z etylenu. Mieliśmy tu przedewszystkiem na względzie metodę przyłączania kwasu podchlorawego do etylenu. Metoda ta w wykonaniu C a r i u s'a[4]) (który stosował 2—3%-we roztwory gotowego $HClO$), czy B u t l e r o w'a[5]) (który wytwa-

[1]) W ü r t z, Ann. d. Ch. **110**, 125.

[2]) C a r i u s, Ann. d. Ch., **124**, 257; F i t t i g, C h a n l a r o w, Ann. d. Ch., **226**, 326; F. S t r ö m, Ann. d. Ch., **267**, 191.

[3]) T a u r k e, Ber. d. deut. Ch. Ges, **38**, 1668.

[4]) Ann. d. Ch., **126**, 197.

[5]) Ann. d. Ch., **144**, 40.

rzał $HClO$ przez działanie Cl_2 na $HgO + H_2O$), nie nadawała się do przemysłowego wytwarzania ze względu na niską wydajność i trudność manipulowania. Z prac prof. A. Jakowkin'a[1]) wiadomo nam było, że w wodnym roztworze chloru (przechowywanym w ciemności) tworzą się pewne ilości $HClO$ i HCl, według równania:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl.$$

Reakcja jest odwracalna, przyczem w zwykłych warunkach przesunięta jest mocno na lewo, tak, że tylko nieznaczna część Cl_2 daje z H_2O — $HClO$ i HCl[2]). Usuwanie z roztworu $HClO$ lub HCl (lub obydwu), oczywiście, będzie zmuszało nowe ilości chloru do wytworzenia $HClO$.

Na tej właśnie własności wodnego roztworu Cl_2 oparł M. Gomberg[3]) swoją metodę otrzymywania chlorohydryny, polegającą na jednoczesnem przepuszczaniu Cl_2 i C_2H_4 przez wodę. Jako produkty mogą tu powstać: 1. 2. dwuchloroetan i chlorohydryna, według równań:

$$C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

$$C_2H_4 + ClOH \rightarrow C_2H_4(OH)Cl \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

Względna ilość każdego z tych produktów zależeć będzie od względnej szybkości każdej z tych reakcyj, w danych warunkach. Jeżeli szybkość drugiej reakcji będzie bardzo znaczna w porównaniu z szybkością pierwszej, to powstanie prawie wyłącznie chlorohydryna. Zasługą Gomberg'a jest wyjaśnienie warunków, w których reakcja przesuwa się na korzyść tworzenia się chlorohydryny. Warunkiem pierwszym będzie tu stykanie się etylenu z wodnym roztworem Cl_2 (w którym tworzy się $ClOH$); przy zetknięciu się etylenu z gazowym Cl_2 może nastąpić, oczywiście, tylko powstawanie $C_2H_4Cl_2$. Nadmiar Cl_2 w porównaniu z C_2H_4 sprzyja tworzeniu się $C_2H_4Cl_2$, jak się o tem przekonaliśmy z własnych doświadczeń. Warunkiem dalszym będzie osiągnięcie wielkiej szybkości reakcji między etylenem i $ClOH$, ażeby nie dopuścić do zbyt znacznego stężenia Cl_2 w wodzie; w tym celu należy etylen wprowadzać w postaci silnie rozdrobnionych pęcherzyków i przez energiczne mieszanie sprzyjać zetknięciu etylenu z wodnym rotworem. Dalej dowiódł Gomberg, że w miarę nagromadzania się produktów reakcji, a więc chlorohydryny i HCl, szybkość reakcji tworzenia chlorohydryny spada i tworzą się coraz to większe ilości $C_2H_4Cl_2$. Radzi więc nie przekraczać pewnego stężenia chlorohydryny (7—8%). Zobojętnianie powstającego HCl nie przynosi korzyści.

Opierając się na wynikach pracy Gomberg'a, wykonaliśmy szereg prób otrzymywania chlorohydryny, zarówno z czystego etylenu, jak i z mie-

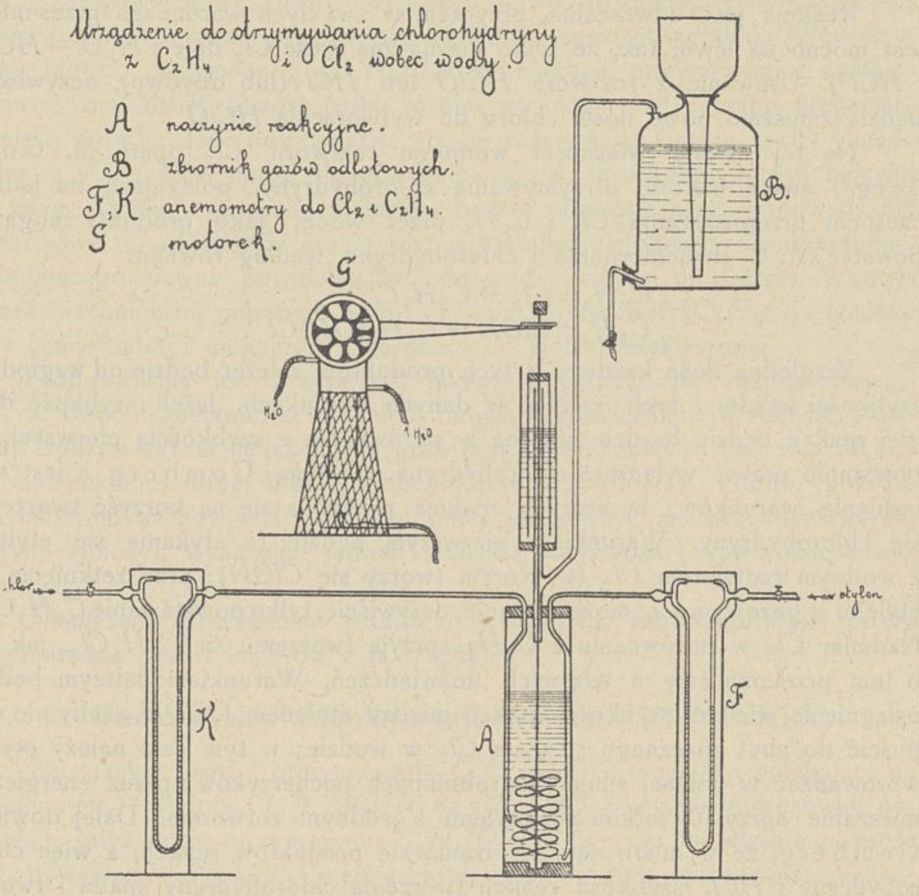
---

[1]) Nauczyciela mego, a później długoletniego kolegi w Petersburskim Instytucie Technologicznym (K. S.).

[2]) A. Jakowkin, Żurn. Rusk. fiz. Ch. Obszcz., **42**, 673 (1900 r.).

[3]) Journ. Am. Ch. Soc., **47**, z. 9, (1919).

szaniny 25⁰/₀-wej etylenu z azotem (mieszanina ta odpowiada gazowi, otrzymywanemu przy pirogenacji ropy w 700⁰). Rys. *3.* daje pojęcie o zestawieniu aparatów. Naczynie reakcyjne miało postać wysokiego a wąskiego cylindra, zaopatrzonego w mieszadło o znacznej liczbie śrubowych łopatek. Mieszadło to otrzymuje znaczną liczbę obrotów (ok. 500 obr. min.) w takim kierunku, ażeby pchało pęcherzyki gazu (etylenu) ku dołowi, w celu przymusowego



Rys. 3.

przedłużenia czasu zetknięcia etylenu z roztworem. Wąska rurka, doprowadzająca C_2H_4, wchodzi na sam dół naczynia, rurka z Cl_2 nieco wyżej. Przy średnicy cylindra $d = 6\ cm$ i wysokości pożytecznej (słupa wody) $h = 30\ cm$, a więc pożytecznej pojemności ok. 1 l, naczynie reakcyjne wystarczało na przerób ok. 10 l/godz. czystego etylenu. Przy użyciu pewnego nadmiaru C_2H_4 otrzymano z ogólnej ilości zużytego etylenu (po odliczeniu zawartego w gazach odlotowych) 84—85⁰/₀ w postaci chlorohydryny, a 8—9⁰/₀ w postaci $C_2H_4Cl_2$. Chlorohydrynę otrzymywano w postaci 6—7⁰/₀ roztworu,

z którego, po zobojętnieniu HCl za pomocą $CaCO_3$, przez parokrotnie powtórzoną destylację, otrzymano ją w postaci 30—35%-wego roztworu. Chlorohydryna daje z wodą mieszaninę stale wrzącą; pod ciśnieniem zwykłem mieszanina ta wrze w 95,8° (735 *mm Hg*) i zawiera 42,5% chlorohydryny. Takiej więc mocy roztwór będzie można otrzymywać przez rektyfikację ze słabych roztworów, otrzymywanych wedlug opisywanej metody. Ze względu na hydrolizę, zachodzącą przy długiem gotowaniu chlorohydryny z wodą, destylację lub rektyfikację lepiej jest wykonywać pod zmniejszonem ciśnieniem. Z 40%-wego roztworu, który już sam przez się nadawałby się do różnych celów, można otrzymywać 100%-ową chlorohydrynę przez ekstrakcję, np. eterem [1]); efekt ekstrakcji można wzmocnić przez dodanie do roztworu soli.

Wykonane przez nas doświadczenia świadczą, że metoda otrzymywania chlorohydryny bezpośrednio z etylenu (z gazów technicznych, zawierających etylen) przez działanie Cl_2 wobec wody, już w dzisiejszej postaci nadaje się do przemysłowego urzeczywistnienia. Wykonanie tej metody w sposób ciągły nie napotyka trudności. Metoda niewątpliwie może być znacznie udoskonalona.

Chlorohydryna etylenowa jest cieczą o charakterystycznym zapachu.; p. wrz. 128—128,5° (730—735 *mm Hg*), $n_D^{20^\circ} = 1{,}4420$. Rozpuszcza się w wodzie i większości organicznych rozpuszczalników w dowolnej proporcji. Sama jest dobrym rozpuszczalnikiem dla wielu ciał organicznych. Wytwarzana po niskiej cenie, znajdzie różnorodne zastosowania do syntez organicznych i jako rozpuszczalnik. Przy zmydlaniu, zależnie od warunków, daje glikol lub tlenek etylenu, a także glikole polietylenowe. Chlorohydryna reaguje z Na_2S, dając dwuhydroksydwuetylo-siarczek, z którego przez działanie HCl (lub PCl_5) powstaje dwuchlorodwuetylosiarczek („Yperit“).

8. Otrzymywanie glikolu i tlenku etylenu z chlorohydryny.

O zmydlaniu chlorohydryny w chwili, kiedy rozpoczynaliśmy swoje badania, wiadomo było, co następuje: Przy zmydlaniu wodą daje częściowo glikol, prócz tego glikole polietylenowe i aldehyd octowy [2]), w wysokiej temperaturze (180°) tlenek etylenu i aldehyd octowy. Pod wpływem ogrzewania z ługiem (KOH, $NaOH$) daje przez oderwanie HCl tlenek etylenu [3]):

$$C_2H_4(OH)Cl + NaOH \rightarrow (CH_2)_2O + NaCl + H_2O.$$

Kilku autorów [4]) badało szybkość zmydlania $C_2H_4(OH)Cl$ pod wpływem KOH (a więc szybkość tworzenia tlenku etylenu), ale w takich warunkach,

---

[1]) W fabryce zamiast eteru możnaby zastosować lekką benzynę.

[2]) Wurtz, Ann. d. Ch., **69**, 317; Krasuski, Żurnał Russk. Fiz. Chim. Obszcz., **34**, 287.

[3]) Tenże, Ann. d. Ch., t. 110, s. 125.

[4]) Petrenko-Krytczenko, Żurn. Russk. Fiz. Chim. Obszcz., **37**, 1129; Evans, Zeit. phys. Chem., **7**, 337.

które nie opowiadały celom technologicznym. D. R. P. 299.682 chroni metodę otrzymywania tlenku etylenu przez gotowanie chlorohydryny z ługiem: ług należy stopniowo dodawać do chlorohydryny; przy odwrotnem postępowaniu głównym produktem jest glikol. D. R. P. Nr. 403.643 ochrania metodę otrzymywania tlenku etylenu z chlorohydryny przez przeprowadzanie jej pary nad zasadami, ich mieszaninami i t. d. w takiej temperaturze, aby ani pary chlorohydryny, ani pary wody nie ulegały skropleniu. Jak widzimy z przeglądu literatury, sprawa otrzymywania glikolu z chlorohydryny nie była przedmiotem studjów dla tej zapewne prostej przyczyny, że samą chlorohydrynę otrzymywano do ostatnich czasów z glikolu.

Początkiem naszych badań nad zmydlaniem chlorohydryny było stwierdzenie, że wodne roztwory chlorohydryny przy ogrzewaniu z roztworem Na_2CO_3 ulegają zmydleniu z wielką szybkością, ok. 1000 razy większą, niż $C_2H_4Cl_2$. Z $N/4$ Na_2CO_3 w 100° już po 5 minutach uległo zmydleniu 92% chlorohydryny. Znaleźliśmy dalej, że przy działaniu stężonych roztworów Na_2CO_3 tworzą się większe ilości tlenku etylenu, przy użyciu zaś słabych roztworów, tlenek etylenu tworzy się w małych ilościach.

Z doświadczeń tych wynikła następująca metoda otrzymywania glikolu z chlorohydryny. Do chlorohydryny (100%-wej) doprowadzonej do wrzenia, wkraplać powoli stężony roztwór sody. Każda kropla roztworu sody daje nieznaczne stężenie Na_2CO_3 w chlorohydrynie, wystarczające jednak, ażeby reakcja zmydlania w temp. wrzenia szybko zachodziła, tak, że przed dodaniem następnej kropli Na_2CO_3, poprzednia zdąży przereagować, przez co dodanie następnej kropli nie da wyraźnego zwiększenia stężenia Na_2CO_3. Wobec tego, że zmydlanie zachodzi przy małem stężeniu Na_2CO_3, głównym produktem winien być glikol, tlenek etylenu zaś tworzy się tylko w nieznacznych ilościach. Kilka wykonanych doświadczeń w zupełności potwierdziło nasze przypuszczenia. Wydajność czystego glikolu wyniosła 85—87% teoretycznej, nie licząc strat w oddestylowanej wodzie i soli, całkowitą możemy przyjąć za równą 90%. Nadmienić też trzeba, że przy tej metodzie stężenie glikolu w otrzymywanym bezpośrednio po wykonaniu zmydlania roztworze wynosi 15—20%. Z doświadczeń tych widać, że chlorohydryna bardziej się nadaje pod względem technologicznym do otrzymywania glikolu, niż dwuchloroetan. Za chlorohydryną przemawiają: wyższa wydajność glikolu, mniejsze (dwa razy) zużycie odczynników (np. Na_2CO_3), możność zastosowania tanich odczynników (Na_2CO_3), zbędność autoklawów, większe stężenie otrzymanego roztworu glikolu; w rezultacie (w razie jednakowej ceny dwuchloroetanu i chlorohydryny) glikol wyprodukowany z chlorohydryny [1]) kalkulować się będzie taniej niż z dwuchloroetanu [2]).

---

[1]) $C_2H_4Cl_2$, $M = 99$, $C_2H_4(OH)Cl = 80$, koszt więc będzie jednakowy (licząc na glikol), jeżeli nawet 100 *kg* chlorohydryny będzie kosztowało tyle, co 120 *kg* $C_2H_4Cl_2$.

[2]) Opisana tu metoda otrzymywania glikolu z chlorohydryny została przez nas zgłoszona do opatentowania.

Nad zmydlaniem chlorohydryny etylenowej wykonane też przez nas zostały obszerniejsze studja „kinetyczne“, których rezultaty będą oddzielnie podane do druku, oraz szereg doświadczeń w celu oznaczenia wydajności glikolu i tlenku etylenu przy zastosowaniu różnych metod zmydlania.

Zmydlanie wodą w temp. 100° 8%-go roztworu chlorohydryny. Pomiary „kinetyczne“ dały następujące wydajności: po 11 godz. 17,4%, po 27 godz. 36,0%, po 52 godz. 55,6%, po 85 godz. 73,2%. Ze 100 *gr* chlorohydryny, gotowanej z wodą w 8% roztworze przez 200 godz. otrzymano 58 *gr* czyli 75%, a z uwzględnieniem strat około 80% wydajności teoretycznej.

Zmydlanie wodą w obecności nadmiaru $CaCO_3$ w 100° dało, jako wynik „kinetycznych“ pomiarów, następujące wydajności: po 10 godz., 30,6%, po 28 godz. 57,8%, po 52 godz. 78,5%, a więc szybkość zmydlania dwa razy większą, niż przy użyciu samej wody. Ze 100 *gr* chlorohydryny otrzymano 52 *gr* glikolu, czyli 67%, a doliczając straty ok. 72%.

Sprawdzenie D. R. P. 299.682. (B. A. S. F.) *a*) Do 50 *gr* chlorohydryny + 75 *cm* wody, doprowadzonej do wrzenia, wkraplano powoli (1 godz.) 75 *gr* *NaOH* o 40° *Bé*; wywiązujący się tlenek etylenu (gaz, o p. wrz. + 13°—15°), wyszuszony stałym *KOH*, skraplano w rurze, oziębionej lodem z solą. Otrzymano 28 *gr* $(CH_2)O$, czyli ok. 90% wydajności. *b*) Przerobiono doświadczenie z temi samemi ilościami odczynników, wkraplając odwrotnie, chlorohydrynę do ługu; otrzymano wydajność: tlenku etylenu — 15% teoret., glikolu — ok. 50%, resztę stanowią produkty uboczne (glikole polietylenowe?) i straty. Przerobione doświadczenia potwierdzają treść patentu [1]).

9. Otrzymywanie sadzy i wodoru z etylenu. Ciekłe węglowodory z etylenu. [2])

W badaniach naszych nad pirogenacją poszczególnych destylatów ropy naftowej [3]) zauważyliśmy, że przy pirogenacji benzyny w 700° w żelaznej retorcie, otrzymujemy nieznaczne ilości smoły i benzoli, natomiast bardzo znaczne ilości sadzy (powyżej 50%), oraz dużą objętość bardzo lekkiego gazu o $d = 0,25$, i zawartości 68% wodoru. Zaobserwowaliśmy też „autokatalityczny“ przebieg rozkładu benzyny na sadzę i wodór: rozkład w miarę zwiększania się ilości

---

[1]) Z tlenku etylenu przez działanie mieszaniny nitrującej można bezpośrednio otrzymywać *dwunitroglikol*. (D. R. P. 390620, Chem. Fabr. „Kalk“).

[2]) Podajemy tu tylko niektóre rezultaty obszernych badań nad pirogenetycznym rozkładem benzyny, gazu olejowego, oraz etylenu i metanu, wykonanych wspólnie z pp. J. Liwowskim, T. Zamoyskim i J. Dubois. Ze względu na obszerność i odrębny charakter tych prac, podamy opis ich do druku oddzielnie.

[3]) Przemysł Chem. **6**, 281 (1922).

sadzy staje się coraz gwałtowniejszy. Przypisaliśmy wtedy ten katalityczny wpływ tworzącej się sadzy. Wykonane później obszerne i ściślejsze badania nad pirogenetycznym rozkładem benzyny, doprowadziły do wniosku, że pierwotnym kontaktem było tu żelazo ścianek retorty. Przeprowadzono w temperaturze 800° pirogenację benzyny: *a*) w retorcie wewnątrz pocynowanej, *b*) w retorcie żelaznej, nie cynowanej, *c*) w retorcie cynowanej, wyłożonej żelaznemi otoczkami, *d*) ditto, wyłożonej drutem niklowym, *e*) ditto, wyłożonej miedzianemi otoczkami. Otrzymane rezultaty ilustruje Tablica IV.

TABLICA IV.

Pirogenetyczny rozkład benzyny w 800°.

Rodzaj doświadczenia	*a* ret. cynow.	*b* ret. żel.	*c* *otocz. żel.*	*d* dr. nikl.	*e* ot. miedz.
Ze 100 części benzyny: Koksu (sadzy)	8,7	44,0	*57,6*	51,0	14,2
Smoły	23,0	3,3	1,9	2,4	19,7
Benzoli	11,8	6,5	5,4	5,5	13,6
H_2 w 100 obj. gazu	22,8	73,4	*76,0*	47,4	28,0
d gazu	0,51	0,27	*0,23*	0,30	0,48

W doświadczeniach *b*, *c* i *d* dał się zauważyć okres powstawania kontaktu, „rozpraszania" żelaza, w masie powstającej sadzy. Zastanawiając się nad pytaniem, dlaczego benzyna i parafina zachowują się przy pirogenacji (wobec żelaza) inaczej, niż ropa całkowita lub olej gazowy, doszliśmy do wniosku, że przypisać to zapewne należy bardzo wysokiej zawartości w nich węglowodorów parafinowych. Z tych powstają z łatwością węglowodory olefinowe, w ostatecznym rachunku najprostsze z nich: etylen, propylen, te ostatnie zaś, widocznie posiadają wybitną skłonność do szybkiego rozkładu w obecności odpowiednich katalizatorów aż do C i H_2 już w temperaturze 700°—800°. Przypuszczenie to potwierdzone zostało przez doświadczenie, w którem poddano pirogenetycznemu rozkładowi w 800° w retorcie, wyłożonej żelaznemi otoczkami, gaz, otrzymany przez zwykłą pirogenację ropy w 700°. Z pierwotnego gazu o $d = 0{,}59$ otrzymano w ten sposób gaz o $d = 0{,}23$ i zawartości $H_2 = 73{,}0\%$, oraz ok. 40% (na wagę gazu) sadzy i koksu. Przystąpiono wtedy do ścisłych badań nad pirogenetycznym roz-

kładem C_2H_4 i CH_4 dwóch głównych składników gazu olejowego. Badania te stwierdziły, że podczas kiedy CH_4 jest (jak wiadomo) bardzo oporny na działanie pirogenacji, C_2H_4 ulega rozkładowi bardzo łatwo nawet w temperaturach poniżej 1000°.

Z licznych doświadczeń podajemy tu dla przykładu najważniejsze wyniki kilku z nich, ujęte w tablicę V.

TABLICA V.

Pirogenetyczny rozkład C_2H_4 i CH_4.

(Skład gazu, otrzymanego przez pirogenację).

Rodzaj pirogenacji	z C_2H_4				z CH_4			
	bez kontaktu		z kontaktem		bez kontaktu		z kontaktem	
	750°	1000°	750°	1000°	750°	1000°	750°	1000°
C_2H_4	60,7%	1,3%	15,7%	—	0,0	1,8	0,3	0,2
CH_4	17,4	36,9	7,6	—	98,3	74,6	90,1	51,9
H_2	6,4	54,6	59,0	—	2,0	21.4	6,8	46,6
C_2H_6	9,3	—	12,8	—	—	—	—	—

Wskazane analizy odpowiadają jednokrotnemu przepuszczeniu gazu przez retortę (czas przebywania gazu w retorcie: w 750° ok. 22 sekund, w 1000° ok. 18 sek.). Przy kilkakrotnem przepuszczaniu otrzymano np. dla rozkładu etylenu i CH_4 z kontaktem (*Fe* — sadzą) w 750°:

	C_2H_4 I	C_2H_4 II	C_2H_4 III	CH_4 I	CH_4 II	CH_4 III	CH_4 IV	CH_4 V
C_2H_4	15,7	1,3	0,3	0,3	0,1	0,2	0,2	0,0
CH_4	7,6	11,9	13,3	90,1	87,6	84,5	81,6	79,6
H_2	59,0	75,1	79,1	6,8	9,4	12,5	15,8	18,1

Sadza, otrzymywana z etylenu, benzyny, gazu olejowego w 700°—800°, zawiera pewną ilość żelaza, nierozpuszczającego się w *HCl*. Przy pirogenacji C_2H_4 bez kontaktu zauważono i ściśle stwierdzono tworzenie się ciekłych (i stałych) węglowodorów. W 750° ilość ich jest bardzo znaczna, dochodzi do 40% użytego do pirogenacji gazu. W 1000° — ilość ich jest nieznaczna (8—10%) i tworzą się głównie bardziej skondensowane węglowodory (naftalen).

Opisane w tym rozdziale doświadczenia mogą być punktem wyjściowym do otrzymywania z gazów technicznych, zawierających etylen (węglowodory olefinowe): sadzy i wodoru, lub też ciekłych węglowodorów.

10. Otrzymywanie alkoholu etylowego i innych produktów chemicznych.

Otrzymywanie C_2H_5OH z etylenu oparte jest na następujących znanych oddawna reakcjach:

1) przyłączenie H_2SO_4 do C_2H_4, z utworzeniem kwasu etylosiarkowego:

$$C_2H_4 + OH.SO_2.OH. \rightarrow CH_3CH_2.O.SO_2.OH;$$

i 2) hydrolizy kwasu etylosiarkowego z utworzeniem C_2H_5OH i H_2SO_4:

$$CH_3.CH_2.O.SO_2.OH + H_2O \rightleftarrows CH_3.CH_2OH + H_2SO_4.$$

Warunki technicznego wykonania pierwszej reakcji znane są już dość dobrze; w celu przyśpieszenia reakcji i wykonania jej z mniejszym nadmiarem H_2SO_4 należy używać stężonego H_2SO_4 lub monohydratu (lecz nie dymiącego H_2SO_4, który daje produkty uboczne) i pochłaniać etylen w wyższej temperaturze np. 75°—85°. Dodanie pewnych katalizatorów (Cu_2Cl_2, jeszcze lepiej $AgSO_4$) znacznie przyśpiesza pochłanianie. Szybkość pochłaniania zależy oczywiście w wysokim stopniu od stężenia etylenu. J. Liwowski w pracy, wykonanej w naszym Zakładzie ściśle udowodnił, że szybkość pochłaniania C_2H_4 przez H_2SO_4 jest wprost proporcjonalna do stężenia C_2H_4; spółczynnik szybkości wzrasta ze wzrostem stężenia H_2SO_4 od 85°₀ do 100%) i ze wzrostem temperatury.

Zamiast H_2SO_4 można, według Traubego, używać kwas chlorosulfonowy. Reakcja hydrolizy kwasu etylosiarkowego przez gotowanie rozcieńczonego wodą produktu przyłączenia H_2SO_4 do C_2H_4 zachodzi dość łatwo. Kwas siarkowy zostaje zregenerowany, ale w rozcieńczonej postaci. Fabryka w Béthune hydrolizuje kwas etylosiarkowy wodnym roztworem NH_3, otrzymując obok C_2H_5OH, siarczan amonu [1]).

Jako surowiec do otrzymywania C_2H_5OH nadawałby się bardzo dobrze gaz z ropy o zawartości C_2H_4 około 20—22%. Fabryka w Béthune stosuje gaz o zawartości ok. 25% C_2H_4, otrzymywany z gazów koksowniczych. Oprócz C_2H_5OH produktami podobnej fabryki mogą być: sole kwasu etylosiarkowego, znajdujące zastowanie w przemyśle chemicznym do etylowania i innych reakcyj, dwuetylosiarczan, eter dwuetylowy i inne.

Z propylenu i butylenu w podobny sposób (łatwiej) otrzymywane być mogą alkohole propylowy i butylowy, znajdujące zastosowania jako rozpuszczalniki i do syntez organicznych. Do wytwarzania ich może służyć gaz otrzymany z ropy w 600° lub gazy, wywiązujące się przy krakowaniu ciężkich pozostałości z ropy.

Dla Polski otrzymywanie syntetycznego C_2H_5OH i inn. nie posiada większego znaczenia. Gorzelnictwo nasze może zadość uczynić wszelkim naszym potrzebom w tym względzie. Nafciarstwo, koksownictwo i gazownictwo

---

[1]) Chimie et Industrie. **13**, 718. Przyłączanie C_2H_4 do H_2SO_4 wykonywane jest pod ciśnieniem.

dostarczają nam dostatecznej ilości paliwa ciekłego. Dla krajów, posiadających niedostatecznie rozwinięte wskazane gałęzie przemysłu (np. dla Francji), syntetyczny C_2H_5OH może przyczynić się do rozwiązania kwestji „paliwa narodowego".

Dla wskazanych powodów, specjalnych studjów nad syntezą C_2H_5OH z C_2H_4 (poza wspomnianą pracą p. J. Liwowskiego) nie prowadziliśmy.

Z innych produktów chemicznych, które możnaby otrzymywać z C_2H_4 warto wspomnieć o próbach utleniania C_2H_4 na aldehyd mrówkowy. Próby te czynione były w czasie wojny w Niemczech (wobec braku CH_3OH). Badania R. Willstätter'a dowiodły, że najlepsze rezultaty można osiągnąć silnie rozcieńczając C_2H_4 postronnym gazem, nie przyjmującym udziału w reakcji, utleniając bez katalizatorów w temperaturze 500°—600° i t. d.

Tej kwestji w badaniach swoich także nie poruszaliśmy. Polska jest w stanie wytwarzać dostateczne ilości CH_3OH z produktów suchej destylacji drzewa. Zresztą od lat kilku mamy już przemysłowo na wielką skalę wykonywaną (przez B. A. S. F.) syntezę CH_3OH z gazu wodnego, wzbogaconego w wodór: $CO + 2\ H_2 \rightleftarrows CH_3OH$ (pod wysokiem ciśnieniem wobec katalizatorów). O wiele ważniejszą dla Polski byłaby sprawa syntezy CH_3OH lub bezpośrednio CH_2O z CH_4 (z gazu ziemnego). Synteza ta w innych krajach zbliża się już do przemysłowego rozwiązania. Synteza polega na chlorowaniu CH_4, oddzielaniu CH_3Cl i zmydlaniu go na CH_3OH. Zdaje się nam, że drogą lepiej prowadzącą do celu byłoby otrzymywanie z CH_4 i pary wodnej w wysokiej temperaturze (ewent. przy udziale katalizatorów) rodzaju gazu wodnego w myśl reakcji:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3\ H_2.$$

Otrzymana mieszanina CO i H_2 bezpośrednio nadawałaby się do syntezy CH_3OH, np. według metody B. A. S. F.

Dla krajów, posiadających dobrze rozwinięty przemysł cukrowniczy, a więc i dla Polski, źródłem CH_3OH mogą być też suszarnie wysłodków buraczanych, pracujące według opracowanej przez nas metody[1]), łączącej suszenie wysłodków z otrzymywaniem CH_3OH, zawartego w nich w postaci grup estrowych (w związkach pektynowych). Wydajność CH_3OH, wynosi 1,8—2,0% na suszone wysłodki; koszty wytwarzania niewielkie.

11. Dodatek. Syntetyczna gliceryna z gazów technicznych, zawierających propylen.

Zachęceni pomyślnemi rezultatami, jakie dały nasze próby otrzymywania glikolu z gazów, zawierających etylen, rozpoczęliśmy przed kilku laty studja nad syntezą gliceryny z propylenu, zawartego w gazach technicznych, np.

---

[1]) Patenty P. U. P. Nr. 1787 i 5178.

w gazie ropy, otrzymanym w temperaturze 600—650°. Synteza ma prowadzić przez następujące proste reakcje:

$$C_3H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_3H_6Cl_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$
$$C_3H_6Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow C_3H_5Cl_3 + HCl \; . \; . \; . \quad (2)$$
$$C_3H_5Cl_3 + 3\,H_2O \longrightarrow C_3H_5(HO)_3 + 3\,HCl \quad (3)$$

Technologiczne wykonanie pierwszej reakcji nie przedstawia żadnych trudności. Przy wykonaniu drugiej reakcji (chlorowanie dwuchloropropanu) natrafiliśmy już na poważniejsze przeszkody. Podstawienie Cl_2 zachodzi z wielką opornością: ogrzewanie, udział katalizatorów i t. p. nie wiele pomagają. Trudność tę udało się pokonać przez zastosowanie energicznego naświetlania: w świetle lampy uviolowej (2000 świec) chlorowanie zachodzi bardzo szybko tak, że da się wykonać w ciągły sposób. Drugą przeszkodą, dotychczas nie pokonaną należycie, jest jednoczesne tworzenie się, obok potrzebnego do syntezy 1, 2, 3 trójchloropropanu, drugiego izomeru, 1, 2, 2 trójchloropropanu. Próby oddziaływania na chlorowanie w kierunku tworzenia się wyłącznie potrzebnego izomeru (przez zmianę temperatury chlorowania, wpływ katalizatorów) dotychczas nie dały pożądanego rezultatu.

Wreszcie ostatnia reakcja, zmydlanie trójchlorodryny, okazała się trudną do opanowania, głównie ze względu na uboczne produkty, jakie tu, obok gliceryny powstawać mogą (np. epichlorohydryny i t. p.) Metodą Brooks'a i Humprey'a udało nam się wprawdzie otrzymać glicerynę, ale w ilości nie przewyższającej 10—15% teoretycznej.

Sprawa przemysłowej syntezy gliceryny z propylenu wymagać będzie dłuższych studjów, ewentualnie zastosowania innych dróg, niż wskazana tu droga najprostsza. Samo jednak zadanie jest tak ponętne, że warto włożyć w jego rozwiązanie znaczną sumę wysiłku.

W wykonaniu licznych eksperymentów, opisanych w pracy niniejszej, współpracowały z nami (w różnym czasie, między r. 1920 a 1926) następujące osoby: pp. asystenci Zakładu inż. chem.: J. Liwowski, S. Kowalewski i J. Dubois, oraz następujący studenci i studentki Politechniki (dziś przeważnie inżynierowie-chemicy:) [1]) M. Świderek, B. Missala, T. Zamoyski, S. Szczepaniak, S. Wójtowicz, P. Kąkolewski, S. Drobnerowa, E. Karlsbad, Muszkat, Kleinermann. Wszystkim tym osobom składamy na tem miejscu najserdeczniejsze podziękowanie za ich chętną i wytrwałą pracę, bez której pomysły nasze pozostałyby do dziś dnia w sferze zamiarów i dobrych chęci.

[1]) W porządku chronologicznym.

S t r e s z c z e n i a.

Autor podaje wyniki studjów swoich i współpracowników swych (1920—1926 r.) nad otrzymywaniem niektórych produktów chemicznych z gazów technicznych, zawierających etylen.

1) Jako gazy techniczne, najlepiej nadające się do otrzymywania produktów chemicznych z etylenu (ewent. propylenu i t. d.) poleca autor gazy, otrzymywane przez pirogenację ropy naftowej (lub jej destylatów i pozostałości). Ze 100 *kg* ropy otrzymuje się przy wykonaniu pirogenacji: w 600° — 15 m^3 węglowodorów olefinowych (głównie propylenu, obok etylenu i butylenu), w 700° — 12 m^3 czyli 15 *kg* (prawie wyłącznie C_2H_4). Stężenie węglowodorów C_nH_{2n} w gazie wynosi: dla 600° — 35—37%, dla 700° — 20—22%. Również dobrze nadawałaby się mieszanina gazowa, otrzymywana z gazów koksowniczych przy uzyskiwaniu z nich H_2 (do syntezy NH_3); mieszanina ta zawiera ok. 25% C_2H_4. Dalej — gazy krakowe (głównie propylen i butylen).

2) Przy znacznej zawartości węglowodorów olefinowych w technicznym gazie (np. w gazie olejowym) mogłoby się opłacić otrzymywanie z niego przez skraplanie technicznie czystych węglowodorów olefinowych (np. C_2H_4).

3) Jednakże do otrzymywania produktów chemicznych, według metod opisanych w pracy niniejszej, wystarczają gazy techniczne, o dostatecznie wysokiej zawartości C_2H_4 (np. ok. 20% objętości). Postępowanie takie nadaje się szczególnie dobrze dla gazowni, produkującej gaz z ropy (z oleju gazowego) w celu podwyższania wartości opałowej gazu uboższego (np. gazu wodnego) i otrzymania dużej ilości benzoli ze smoły i gazu.

4) Opracowano metodę otrzymywania 1 . 2 . dwuchloroetanu przez chlorowanie gazów technicznych, zawierających ok. 20% C_2H_4. Do wykonania reakcji służą wieże pionowe z wypełnieniem; gaz i chlor przechodzą przez wieże w kierunku z góry do dołu; chlorki, ściekające po powierzchni wypełnienia, przyśpieszają proces chlorowania. Do wymywania pary $C_2H_4Cl_2$ z gazów odlotowych służy skruber, zraszany olejem antracenowym. Wydanosć surowych chlorków ze 100 *l* gazu wynosi 75 *gr*. Ze 100 *kg* ropy, poddanej pirogenacji otrzymuje się 45 *kg* surowych chlorków, a z nich 40 *kg* czystego $C_2H_4Cl_2$.

5) Zbadano pod względem kinetycznym reakcję zmydlenia $C_2H_4Cl_2$ w różnych temperaturach: za pomocą wody, wodnych roztworów Na_2CO_3 o rozmaitem stężeniu, alkoholowo-wodnego roztworu sody, mrówczanu sodu wobec CH_3OH i t. d. Zbadano otrzymywanie glikolu etylenowego z $C_2H_4Cl_2$ przez zmydlanie: a) wodnym $N/1$ roztworem Na_2CO_3, w 140° 6 godz., wydajność czystego glikolu ok. 55% teoretycznej; b) alkoholowo-wodnym $N/1$ Na_2CO_3, w 120° — 3 godz., wydajność ok. 64%; c) mrówczanem sodu wobec CH_3OH, w 150° — 10 godz,, wydajność ok. 78%.

Glikol etylenowy może służyć do wytwarzania dwunitroglikolu, zastępującego nitroglicerynę w dynamitach i prochach bezdymnych.

6) Przez odrywanie HCl od $C_2H_4Cl_2$ (np. przy gotowaniu z $NaOH$) otrzymuje się chlorek winylu, gaz. o p. wrz. —17°C. Przez działanie naświetlania chlorek ten ulega polimeryzacji. Polimeryzacja zachodzi też w ciemności pod wpływem takich katalizatorów, jak BCl_3. Wypróbowano wpływ różnych czynników (katalizatorów, rozpuszczalników, rodzaju światła) na polimeryzację. Polimeryzacja nie dochodzi do końca, zatrzymując się na wydajności 50—55%. Zbadano szczegółowo własności polimeru, $(C_2H_4Cl)n$; znaleziono dla niego odpowiednie rozpuszczalniki (np. $C_2H_3Cl_2$). Przekonano się o możności otrzymywania błon i lakierów z roztworów polimeru.

7) Sprawdzono metodę Gomberg'a otrzymywania chlorohydryny etylenowej przez działanie Cl_2 i H_2O na C_2H_4. Otrzymano wydajność: ok. 85% chlorohydryny i ok. 8% dwuchloroetanu. Stężanie słabych roztworów chlorohydryny aż do ok. 40% nie przedstawia trudności. Bezwodną chlorohydrynę otrzymać można z 30—40% przez wysalanie i ekstrahowanie eterem (lekką benzyną).

8) Opracowano, na zasadzie badań nad kinetyką zmydlania chlohydryny, metodę otrzymywania z niej glikolu etylenowego: do wrzącej chlorohydryny wkrapla się powoli stężony roztwór Na_2CO_3; wydajność ok. 90% teoretycznej. Przy wkraplaniu stężonego roztworu $NaOH$ do wrzącego wodnego roztworu chlorodryny otrzymuje się tlenek etylenu z wydajnością ok. 90%.

9) Badania nad pirogenetycznym rozkładem C_2H_4 dowiodły, że gaz ten już w temperaturze około 700°, wobec Fe lub Ni, jako ciał kontaktowych, rozkłada się na C (sadzę) i H_2 (ok. 80—85%-wy). Gazy techniczne, zawierające np. ok. 20% C_2H_4, ulegają podobnemu rozkładowi, dając sadzę i 75%-wy wodór. Etylen w 700—750° bez udziału ciał kontaktowych, rozkłada się wolniej, dając przytem zamiast sadzy — ciekłe i stałe węglowodory, z wydajnością do 40%.

10) Z gazów technicznych, zawierających etylen, propylen i t. d., otrzymywać można — przez przyłączenie H_2SO_4 i zmydlanie kwasu alkilosiarkowego przez gotowanie wodnego roztworu — alkohol etylowy, propylowy i t. p. We Francji i innych krajach metoda ta zaczyna nabierać przemysłowego znaczenia.

11) Przez autora prowadzone są od kilku lat badania nad przemysłową syntezą gliceryny z gazów, zawierających propylen. Dwuchloropropan, otrzymany przez chlorowanie gazu, poddawany jest dalszemu chlorowaniu pod wpływem intensywnego naświetlania. Otrzymany 1.2.3. trójchloropropan poddawany jest zmydlaniu, np. mrówczanem sodu w roztworze w CH_3OH.

Zakład Technologji ogólnej organicznej Politechniki Warszawskiej.

Listopad 1926 r.

WALERY DYDEJCZYK.

ROZWÓJ I PRZYSZŁOŚĆ DESTYLACJI ROPY NAFTOWEJ W POLSCE.

Destylacja jest procesem wstępnym przeróbki ropy surowej, stosowanym celem dokonania rozdziału i odpowiedniego zgrupowania olejów mineralnych, zawartych w surowcu, procesem, który praktycznie wziąwszy, nie da się ominąć, gdyż inne sposoby nie znalazły dotąd zastosowania w przemyśle, głównie z powodu niedostatecznego opracowania, lub zbyt wysokich kosztów. Wydobycie i odpowiednie zgrupowanie cennych produktów w tym stanie, w którym one są zawarte w ropie jest zdaniem destylacji zachowawczej z wyłączeniem rozkładu, który powstaje z powodu stosowania zbyt wysokich temperatur działających na powierzchnię wrzenia. Środkiem do osiągnięcia tego celu jest ogrzewanie ropy zawartej w kotle, aż do temperatury wrzenia, która w miarę ubytku produktów niżej wrzących stopniowo się podnosi w granicach aż do 400 i 450°*C*. Zależnie od natury produktów zawartych w surowcu granice wrzenia zmieniają się. Doprowadzenie temperatury z ogniska do ropy odbywa się od zewnątrz zapomocą dolnych blach kotłowych, za pośrednictwem których uskutecznia się wymiana ciepła pomiędzy temperaturą paleniska a płynem zawartym w kotle. Zadaniem techniki jest budowa odpowiedniej konstrukcji kotłów destylacyjnych i konstrukcji paleniska zastosowanego do natury surowca w ten sposób, aby najmniejszą ilością opału oddestylować możliwie największą ilość surowca, nie przekroczywszy przytem krytycznej temperatury, przy której następuje rozkład produktów zawartych w ropie. Jako ciepłotę krytyczną podają niektórzy 300 do 320 °*C*., lecz tutaj należy się zastrzec tak co do natury surowca, zawartości i natury asfaltów, jakoteż uzależnić rozkład produktów od przeciągu czasu działania temperatury na surowiec. Ze względu na stosunkową niskość temperatury krytycznej, która odpowiada w przybliżeniu ciepłocie gazów kominowych i pozostaje znacznie poniżej temperatury wrzenia, zwłaszcza poniżej temperatury wrzenia ciężkich produktów, zadaniem techniki jest stosowanie odpowiednich konstrukcyj kotłów destylacyjnych i użycie środków zapobiegawczych przeciwdestruktywnych jak np. para wodna, ruch płynów w kotle i obniżenie ciepłoty paleniskowej i temperatury wrzenia destylatów.

Śledząc rozwój konstrukcji kotłów destylacyjnych w Polsce, widzimy w ogólności dążenie do zwiększenia powierzchni ogrzewalnej, także do zwiększenia powierzchni parowania za pomocą pary wodnej, do obniżenia ciśnienia płynu na powierzchnię wrzenia, dążenie do obniżenia temperatury krytycznej za pomocą ruchu płynu w kotle, do chłodzenia powierzchni ogrzewalnej i wreszcie do obniżenia temperatury wrzenia przez ewakuację.

Początkowo zjawia się konstrukcja kotłów destylacyjnych, stojących, o małej pojemności kilku baryłek, o stosunkowo małej powierzchni ogrzewania, zużywających nadmierne ilości opału, destylujących bez pary wodnej przy stosowaniu wysokich temperatur paleniskowych, powodujących rozkłady destylatów. Kotły stojące ustępują z biegiem czasu i z wzrostem doświadczenia konstrukcji kotłów leżących o większej powierzchni ogrzewalnej i coraz to większej pojemności jednostkowej kotła aż do 10 wagonów.

Przy rosnącej długości paleniska kotły leżące wyzyskują coraz to lepiej opał i zapewniają destylacji bieg jednostajny. W tych kotłach stosuje się wprowadzenie pary wodnej równomiernie rozdzielonej na dolnej powierzchni kotła, t. j. na wewnętrznej stronie powierzchni ogrzewalnej. Para wodna chłodzi wewnętrzną powierzchnię ogrzewalną, wywołuje ruch płynu destylowanego, wchłania parę destylatów przy niższem ciśnieniu i podnosi je ku powierzchni płynu. W ten sposób określa się działanie pary wodnej jako ułatwiającą wrzenie płynu przy stosunkowo niższej temperaturze. Para wodna uskutecznia ruch płynu w kotle, chroni płyn destylowany od przegrzania, ujednostajnia bieg destylacji, wreszcie służy także przy odpowiedniem przegrzaniu jako pośrednik przy wymianie ciepła.

Wogóle zalety stosowania pary wodnej są tak niewątpliwe, że odtąd zaznacza się postępowy rozwój metod destylacyjnych, zwłaszcza przy fabrykacji olei smarowych i do dziś żaden inny środek nie zdołał wyeliminować z użycia pary wodnej prócz wyjątkowych destylacyj przy ciśnieniu poniżej 4 *mm* rtęci.

Dalszym etapem rozwoju konstrukcyjnego kotłów destylacyjnych jest dążność do obniżenia ciśnienia płynu na powierzchnię wrzenia, oraz dążność do zwiększenia powierzchni wymiany ciepła przez wprowadzenie rur płomiennych, zwłaszcza falistych do wnętrza kotłów destylacyjnych. Ze względów konstrukcyjnych oraz dla ułatwienia czyszczenia i naprawy blach ogniowych zwiększono przytem średnicę kotłów, a tem samem także pojemności jednostek kotłowych. Pomimo zwiększenia powierzchni ogrzewalnych przez powiększenie długości kotłów i pomimo zastosowania rur płomiennych falistych wyzyskanie ciepła pozostaje znacznie poniżej ekonomji cieplnej przy kotłach parowych.

Ekonomja cieplna przy tych kotłach destylacyjnych pędzonych okresowo dochodzi zaledwie do 15 i 20% zużytego opału, reszta ciepła uchodzi w postaci wysokiej temperatury gazów kominowych, zużywa się na ogrzanie i destrukcję obmurowań kotłowych, na promieniowanie powierzchni niedostatecznie izolowanych, na kondensacje i chłodzenie par destylacyjnych wodą, w końcu okresowej destylacji odpływają z wysoką temperaturą resztki nieprzedestylowanej zawartości kotła, przyczem chłodzenie kotła podczas spuszczania ostatków destylacyjnych, oraz zagrzewanie przy rozpoczęciu następnej

szarży dopełnia reszty nadmiernych strat cieplnych, zwłaszcza przy destylacji okresowej.

Dążenie techniki do odzyskania strat cieplnych przy destylacji zaznacza się w następnym stopniu rozwoju aparatów destylacyjnych wprowadzaniem ciągłego procesu destylacyjnego przez organiczne złączenie kilku jednostek destylacyjnych w jednolitą baterję destylacji ciągłej w miejsce kotłów pędzonych okresowo, a także w zastosowaniu t. z. podgrzewaczy ropy konstrukcji stojącej i leżącej jako wymienników ciepła, które przy baterjach kotłów ciągłych łączy się również w całość, działającą jednolicie i nieprzerwanie, tak, że ropa przechodząc jednostajnie przez podgrzewacz stojący, przechodzi następnie przez baterję podgrzewaczy leżących i wreszcie przez szereg kotłów destylacyjnych. Wyzyskanie ciepła par destylacyjnych przechodzących przez szereg podgrzewaczy leżących, odzyskanie części ciepła uchodzącego z ostatkami odpływającemi przez podgrzewacz stojący lub leżący jest wynikiem tego postępu techniki konstrukcyjnej.

Mówiąc o destylacji ropnej wspomnieć należy, że analogiczne urządzenia stosują się także przy dalszej destylacji ostatków ropnych na oleje smarowe lub też na oleje parafinowe, także przy destylacji oleju prasowego, lub przy redestylacji oleju parafinowego, tak, że często spotyka się ciągłość destylacji złożonych z baterji kotłów ropnych i baterji kotłów olejowych, złączonych ciągłym procesem aż do odpływu miękkich asfaltów z ostatniego kotła. W ostatnich czasach stosuje się często w miejsce leżących podwójnych podgrzewaczy stojące podgrzewacze, zaopatrzone w wewnętrzne wymienniki ciepła, konstrukcji rurkowej w stojących cylindrach, które przy mniejszej pojemności i mniejszych kosztach zakupna sprawniej działają.

Ogólnie rzecz biorąc musimy zaznaczyć, że mimo znacznego wyzyskania ciepła w stosunku do kotłów okresowych konstrukcja podgrzewaczy jest przeładowana nadmierną ilością żelaza, zbyt kosztowna i operująca olbrzymią pojemnością jednostkową kotłów i podgrzewaczy. Rozwój tych ciągłych bateryj kotłów z podgrzewaczami wyprzedził znacznie rozwój destylacji amerykańskiej, lecz nie przyjął się później w Ameryce, głównie z powodu ciężkiej i drogiej konstrukcji. Amerykanie wolą używać cylindrycznych małych rurkowych wymienników ciepła, przez które przepływa ropa tłoczona pompą. Olbrzymia pojemność kotłów z podgrzewaczami zwłaszcza okresowych ujawni się gdy przeliczymy pojemność jednorazowego napełnienia baterji kotłów i podgrzewaczy i porównamy ją z dzienną sprawnością danej baterji i dojdziemy do wyniku kilkakrotnej nadwyżki pojemności ponad ilością przerabianej dziennie ropy. Stosunek powierzchni ogrzewalnej kotłów do powierzchni promieniowania kotłów łącznie z podgrzewaczami jest również bardzo niekorzystny.

Zważywszy olbrzymie straty cieplne, zużywające się na promieniowanie i na destrukcję obmurowań kotłowych i ogrzanie obmurowań podgrzewaczy, doj-

dziemy do wyników niezbyt korzystnych dla konstrukcji destylacji, będących obecnie w powszechnem użyciu w Polsce. Obok niezaprzeczonego postępu techniki konstrukcyjnej, zużycie opału dla destylacji w Polsce, a zwłaszcza zużycie opału dla wytworzenia olbrzymiej ilości pary wodnej, potrzebnej przy istniejącym systemie destylacyjnym rodzi wątpliwość, czy dalszy rozwój techniki destylacyjnej nie wymaga pewnych zmian zasadniczych, czy zmiana kierunku rozwoju nie byłaby wskazaną? W jakim kierunku powinniśmy dążyć?

Należałoby rozważyć czy szczyt naszego postępu destylacyjnego t. j. baterja ciągła z podgrzewaczami wymagająca olbrzymiej inwestycji kilkuset tysięcy, daje chociaż w przybliżeniu tę ekonomję cieplną, którą osiągamy w kotłach parowych?

Baterja ciągła z podgrzewaczami jest dostępna tylko dla dużych fabryk i sprawna dopiero od 30 wagonów dziennej produkcji. Jak mało mamy w Polsce fabryk, które przy obecnym braku ropy mogą przerobić miesięcznie 900 do 1000 wagonów. Jak niską ekonomją cieplną mogą się poszczycić fabryki, które nie posiadają ciągłej baterji? Duże fabryki przerabiające 600—700 wagonów miesięcznie, nie posiadające bateryj ciągłych i nie położone w okręgu węglowym zużywają na opał 0.20 do 0.23 $ na 100 *kg* przerobionej ropy, inne przerabiające 400 wagonów miesięcznie zużywają 35 *kg* opału płynnego czyli 70 *kg* miału na cetnar przeróbki. Do wyjątków należą fabryki zużywające 26 *kg* opału płynnego na 100 *kg* ropy. Ileż zużywa mały rafiner, który pracuje bez podgrzewaczy na kotłach stojących? Przy wielkiej produkcji ropy, jak np. obecnie w Rumunji, możnaby te niedomagania systemu destylacyjnego pokryć wytężoną produkcją fabryki, przyczem oszczędności na kosztach ogólnych pokryłyby niedobór ekonomiczny destylacji, lecz u nas przy spadku produkcji ropy musimy z konieczności dążyć do zmiany systemu destylacyjnego.

Destylacja jest najważniejszym procesem przeróbki ropy, a zarazem najdroższym z powodu dużego zużycia opału i dużej inwestycji na urządzenia. Jesteśmy więc zmuszeni iść w kierunku zmniejszenia opału i uproszczenia aparatu destylacyjnego, czyli lepszego wyzyskania ciepła i nie tylko zapomocą odzyskania części ciepła straconego (podgrzewacza), lecz musimy dążyć do uniknięcia strat, spowodowanych: 1) przez uniknięcie stałego ogrzewania nadmiernych ilości ropy, 2) przez uniknięcie ogrzewania kotłów o dużej pojemności i dużej powierzchni promieniującej, 3) przez uniknięcie ogrzewania dużych obmurowań kotłowych, 4) przez obniżenie temperatury kominowej, 5) przez obniżenie temperatury paleniska, 6) przez kilkakrotne zwiększenie powierzchni ogrzewalnej (kotły rurowe), 7) przez zastąpienie grubościennych blach ogniowych cienkościennemi powierzchniami ogrzewalnemi, 8) przez szybką wymianę ciepła na powierzchniach ogrzewalnych zapomocą ruchu cieczy, 9) przez przemianę bateryj okresowych na ciągłe, 10) przez ograniczenie użycia pary wodnej do minimum, 11) przez obniżenie temperatury

wrzenia do możliwie najniższej, 12) przez złączenie rektyfikacji benzyn z destylacją ropną, 13) przez ograniczenie redestylacji do minimum.

Istnieje wiele systemów destylacyjnych, wiodących do tego celu. Pierwsze wskazówki w tym kierunku dała nam metoda destylacyjna Prof. Mościckiego, która niestety mimo genjalności pomysłu nie przerodziła się w system destylacyjny.

Musimy wspomnieć o metodach Kubierschkiego, które posłużyły za podstawę do systemu destylacyjnego Borrmanna, używanego w Niemczech z powodzeniem. Podczas wojny i w czasie ostatnim stosują w Ameryce półn. różnorodne systemy kotłów rurowych z t. zw. jednorazowym przeparowaniem, polegające na ogrzewaniu ropy będącej w ruchu w rurach płomiennych (pipe stills). Kotły takie budują się w Ameryce o dowolnej sprawności aż do 150 wagonów dziennej przeróbki i 90% przeparowania ropy. Gazy spalenia i ropa w systemie rur płomiennych krążą w kierunku odwrotnym, skutkiem czego i z powodu wielkiej powierzchni ogrzewalnej, oraz cienkościennych rur płomiennych, wymiana ciepła jest bardzo żywa. Temperatura gazów ogrzewających wynosi 370—460° *C*, a więc jest znacznie niższą jak przy ogrzewaniu blach płomiennych wprost ogniem. Wyzyskanie ciepła dochodzi do 60—65%, a przy zastowaniu wymienników ciepła dla kondenzacji par destylacyjnych można osiągnąć nawet 80% efektu. Ropa tłoczona przez system rur płomiennych osiąga temperaturę wrzenia wszystkich frakcyj, które zamierzamy przeparować i uchodzi do separatora dla oddzielenia nieprzeparowanych pozostałości od par destylacyjnych. Drugim systemem rurowym jest system cyrkulacyjny, używany w małych rafinerjach w sposób okresowy, lub częściowo ciągły dla dwóch kotłów. Ten system nadaje się bardzo dobrze do zastosowania w naszych małych fabrykach.

System destylacji rurowej nie wyklucza ani zastosowania pary, ani też destylacji wysokopróżniowej, skutkiem czego może być uważany za dogodny system destylacji zachowawczej także dla produkcji oleji smarowych.

W naszych stosunkach gospodarczych przy wysokiej stopie oprocentowania nie możemy marzyć o zakupnie drogich systemów patentowych, które prócz kosztów inwestycyjnych i oprocentowania kapitału opłacają wysokie należytości licencyjne. Nie można również oczekiwać, aby fabryki nasze posiadające kosztowne urządzenia destylacyjne zdecydowały się na unieruchomienie istniejących urządzeń dla wprowadzenia nowych systemów.

W każdym poszczególnym wypadku, mając do czynienia z różnorodnemi urządzeniami, nie podobna zastosować uniwersalnych środków zaradczych, celem należytego wykorzystania opału i ulepszenia wyników destylacyjnych, jednak wszędzie można dążyć i dojść drogą ulepszeń do większych oszczędności i pomyślniejszych wyników destylacyjnych, które są podstawą dalszej fabrykacji i prowadzenia poszczególnych fabryk. W przyszłości należy oczekiwać zmodyfikowania istniejących urządzeń destylacyjnych, następnie przejścia

do jednorazowego lub częściowego ciągłego przeparowywania ropy w kotłach rurowych przy równoczesnem zastosowaniu pary wodnej lub innych gazów obojętnych i obniżeniu temperatury wrzenia zapomocą obniżonego ciśnienia w kotłach, przez co osiągnie się obok frakcjonowanej destylacji także frakcjonowaną kondensację cięższych produktów.

Krosno, 18/11 1926.

TADEUSZ KUCZYŃSKI.

STUDJUM NAD NATURALNEMI EMULSJAMI ROPNEMI OKRĘGU BORYSŁAWSKO TUSTANOWICKIEGO.

I.

Pierwszym, który badał naturalne emulsje ropne w Polsce był Prof. Mościcki. Celem jego badań było znalezienie metody technicznej rozdzielania tych emulsyj. W znanych swoich pracach prowadzonych z K. Klingiem doszedł do rezultatu, że przy wyższych temperaturach, które mogą być uzyskane tylko w zamkniętej aparaturze, rozdzielenie emulsyj następuje zupełnie łatwo. Obserwacje te zostały wykorzystane do celów technicznych w wykonaniu aparatury perjodycznej [1]) i ciągłej [2]) i są obecnie powszechnie stosowane w przemyśle naftowym [3]).

Celem niniejszej pracy jest ścisłe, doświadczalne studjum fizyko-chemiczne nad naturalnemi emulsjami ropnemi, występującemi w tutejszych okręgach naftowych. Badanie tego układu koloidalnego podzieliłem na badanie elektrycznych ładunków zawieszonych kuleczek wody, następnie w drugiej części zwróciłem szczególnie uwagę na emulgator czyli koloid ochronny tych emulsyj w łączności ze ścisłemi teorjami adsorbcji. Studjum to może się przyczynić do ułatwienia odpowiedzi na niektóre skomplikowane zagadnienia teoretyczne i praktyczne.

Badanie znaku ładunku elektrycznego zawieszonych kuleczek wody w emulsji.

Wykonanie tego szczegółowego badania wydawało mi się ważnem z tego powodu, że przy wszystkich metodach rozdzielania emulsyj, a w szcze-

---

[1]) P. P. 160. i 164.

[2]) P. austr. 93330. Pat. czech. 9351. Pat. niem. 353278. P. P. 167. Pat. rum. 5268. Pat. fr. 581990. zgłosz. Pat. am. 954836.

[3]) I. Mościcki i K. Kling. „Metan" I. 121. (1917) i IV. 2. (1920).

gólności przy metodach t. zw. chemicznych, usunięcie ładunku elektrycznego musi być ostateczną przyczyną rozdzielenia emulsyj. Elektrostatyczne bowiem odpychanie się równoimiennych ładunków kropelek wody jest najważniejszą przyczyną trwałości układu koloidalnego.

W emulsjach borysławsko-tustanowickich fazą zwartą jest ropa, a fazą rozproszoną jest woda. Stwierdzano to metodą rozcieńczeń, a szczególnie przy sztucznych syntezach emulsyj, które trzeba było w ciągu bieżącej pracy wykonać metodą przewodnictwa elektrycznego.

Badanie ładunku elektrycznego zawieszonych kropelek wody w emulsjach ropnych przeprowadzono najpierw w Ameryce. Pierwszy I. R. Sherrick [1]) w bardzo szczegółowem studjum znalazł, że ładunek kuleczek wody w emulsjach z Texas jest ujemny. Potwierdził to H. van Dodd [2]) badając później emulsje kalifornijskie. Wynik tych badań sprzeciwia się ogólnej regule Coehen'a [3]), która powiada, że medjum o wyższej stałej dielektrycznej ładuje się zawsze dodatnio względem medjum o niższej stałej dielektrycznej. Jakkolwiek reguła powyższa jest tylko przybliżoną, to jednak uderzyć musi ta niezgodność w tym właśnie wypadku. Naogół od czasów badań Perrin'a [4]) panuje ogólne przekonanie, że ładunek koloidów jest wynikiem adsorbcji jonowej. Na podstawie tej teorji możnaby przypuszczać, że znak ładunku zawieszonych kuleczek wody może być różny.

Doświadczenia moje nad wędrówką kuleczek wody w polu elektrycznem przeprowadzałem jużto w *U* rurce Nernsta [5]) (patrz ryc. 1), która później została ogólnie wprowadzoną do badań nad kataforezą [6]), jużteż w zwykłej szerszej *U* rurce (patrz ryc. 2) wreszcie w odpowiedniej kamerze ultramikroskopu [7]) (patrz ryc. 3).

Badano naturalne emulsje ropne ze szybów „Stateland“ V, „Stateland“ VI, „Walka“, „Bank“ XIX, dalej emulsję zbiornikową firmy „Premier“ i emulsje zbiornikowe odpadkowe firmy „Fanto“.

Obserwacja wędrówki zawieszonych kuleczek wody była niezmiernie utrudnioną skutkiem nieprzeźroczystości roztworów. Starano się przez nadzwyczaj ostre oświetlenie *U* rurki Nernsta promieniem lampy łukowej przeprowadzić dokładne obserwacje. Udawały się one tylko podówczas, kiedy użyto nisko-procentowych, licząc na ropę, emulsyj, taka bowiem emulsja po-

---

[1]) I. R. Sherrick Journ. of. Ind. and Engin. Chem. **12.** 133. (1920).

[2]) H. van Dodd. Chem. Metalurg. Engineering. **28.** 249. (1923).

[3]) Coehen Wied. Ann. **64.** 217. (1898). **66.** 1191. (1898). Heydweiller. Wied. Ann. **66.** 535. (1898).

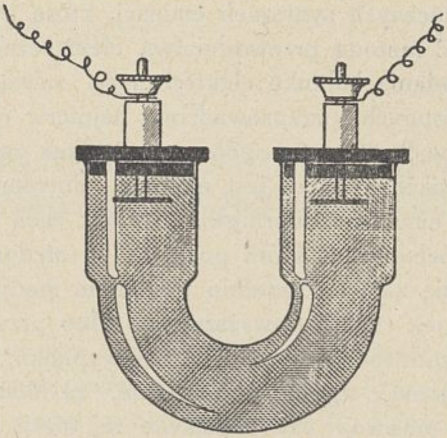
[4]) C. r. **136.** 1441. 137. 513. Journ. Chem. Phys. **2.** 601. (1904).

[5]) W. Nernst Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 308. (1897).

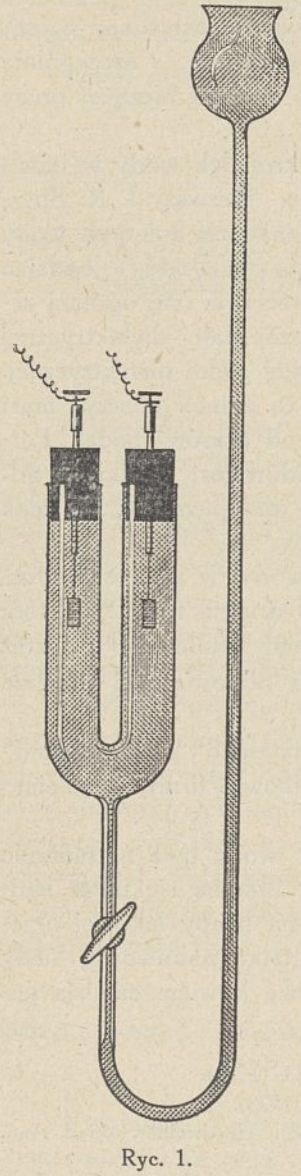
[6]) Bourton. Phil. Mag. (6) **11.** 436. (1906). cyt. według The Svedberg Kolloid-Chemie 1925. S. 182.

[7]) Svedberg u. Andersson Koll. Zeitschr. **24.** 156. (1919).

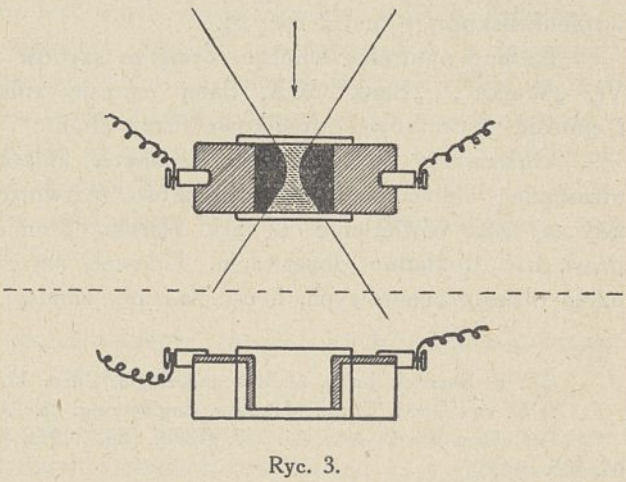
siada kolor jasno brunatny i podówczas przy odległości elektrod około 18 *cm* i nałożeniu napięcia 220 do 440 *V*, a zatem w polu elektrycznem, którego spadek potencjału wynosił 12—25 *V/cm*, było można po pewnym czasie stwierdzić, że przy katodzie emulsja czernieje. Na podstawie tych doświadczeń możnaby twierdzić, że wynik jest identyczny z wynikiem badaczy amerykańskich. Tymczasem przy bardzo ostrych oświetleniach zdołano zaobserwować zjawiska odbywające się przy samej elektrodzie a nietylko wokoło elektrody.



Ryc. 2.



Ryc. 1.



Ryc. 3.

Okazało się podówczas, że na powierzchni katody następuje zbijanie się kropelek wody i gromadzenie się na niej warstewki wodnej, która po pewnym czasie od niej odpada w postaci kropli i w dalszym ciągu tworzy

się nowa warstewka. Widocznie kropelki wody są ściągane do elektrody tylko z najbliższej jej okolicy tak, że cała emulsja naokoło katody staje się zupełnie czarną, co przeszkadza już dalszej obserwacji. Równocześnie przy tych samych doświadczeniach zauważono, że przy anodzie tworzy się naokoło elektrody cieniutka powłoka czystej ropy, a emulsja naokoło anody staje się jaśniejsza. A więc ścisła obserwacja daje rezultat wprost przeciwny niż obserwacja pobieżna. Przy wykonaniu kataforezy w szerokiej *U* rurce (ryc. 2) przy użyciu napięcia 28000 *V* a przy odległości elektrod 14 *cm*, otrzymano również ten sam wynik; ropa pozornie gromadziła się przy katodzie, ale dzięki szybciej przebiegającemu zjawisku można było zauważyć wiele kropelek wody, które oderwały się od katody i pozostały w ramieniu katodowem. Odnosi się to wrażenie, jakby wbrew znanym prawom działanie pola elektrycznego skoncentrowało się tylko przy elektrodach, t. j. jakby spadki potencjałów nie były równe na całej długości rurki ale największe przy elektrodach, a w środku rurki wędrówka prawie nie miała miejsca.

Zjawisko to ma swoją analogję w zjawiskach elektrolizy. Gdy elektrolizę prowadzimy zbyt wielkiemi gęstościami prądu, to wówczas w krótkim czasie zabraknie jonów przy samych elektrodach, ciecz przy samych elektrodach jest praktycznie prawie że wolną od jonów i trzeba dość długo czekać zanim świeże jony przedyfundują, względnie przywędrują z dalszych warstw. Zjawisko to jest powodem, dlaczego elektroliz nie możemy prowadzić zbyt szybko. Umiano jednak zaradzić złemu przez stosowanie tak zwanej szybkiej elektrolizy, polegającej na gwałtownem mieszaniu cieczy, względnie na użyciu wirujących elektrod. Dlatego też, jeżeli analogja jest dobrą, to powinno się udać doświadczenie szybkiego rozbijania emulsyj przy pomocy metody, którą nazywam analogicznie metodą „szybkiej kataforezy". Szybka kataforeza polega na tem, że albo ciecz wprowadzamy w szybki ruch, albo, co lepiej, używamy wirujących elektrod. Dla pierwszych doświadczeń nad szybką kataforezą użyłem aparatury służącej do szybkiej elektrolizy, używając jednej elektrody wirującej z szybkością 300—600 obrotów na minutę. Do doświadczeń użyłem emulsyj naturalnych, zbiornikowej, firmy „Premier" i osadowej ze szybów „Stateland". Obie te emulsje były tak gęste, że bez rozcieńczenia nie było można na nich stwierdzić kataforezy przy spadkach potencjału 20 *V*/*cm*, dopiero przy 2000 *V*/*cm* kataforeza odbywała się widocznie, ale w sposób wolny tak, że po pół godzinie ilość wody wydzielonej była minimalną. Przy użyciu szybkiej kataforezy wydzielenie wody nastąpiło w zupełności po 12 min. Przemieniając tę metodę na metodę ciągłą uzyskiwano w tej aparaturze przeróbkę 20-krotnie większej ilości emulsji ropnej na godzinę, niż sama objętość naczyńka wynosiła. I tak przy ciągłej przeróbce bardzo trudno rozbijającej się emulsji ze szybów „Stateland", po przerobieniu w ciągu pół godziny 125 cm^3, w naczyńku o pojem-

ności 15 cm^3 otrzymano 95 cm^3 wody i 30 cm^3 ropy, w której zanieczyszczenie oznaczono na 8%, głównie iłu. Wody w tej ropie już zupełnie nie było. Doświadczenia powyższe wskazują, że szybka kataforeza z równoczesnem zastosowaniem siły centryfugalnej celem rozdzielenia roztworów koloidalnych na części o wyższym ciężarze właściwym i niższym, może mieć pewną wartość techniczną [1]). Również i przy metodzie Cottrela [2]) elektroda wykonuje ruch obrotowy celem mieszania cieczy. Ruch ten jest jednak bardzo wolny, kilka razy na minutę. Także i przy metodzie polegającej na kataforezie Seiberta i Brady [3]) ciecz jest mieszaną przez wolny jej przepływ. Łatwo się było jednak przekonać, że wolne mieszanie nie daje prawie żadnego rezultatu, dopiero przy ilościach obrotów około 200 woda z emulsji wydziela się dostatecznie szybko.

Dla zupełnego przekonania się o kierunku wędrówki kropelek wody postanowiłem zwrócić się jeszcze do ultramikroskopu, szczególnie, że wyniki uzyskane na drodze makroskopowej są, że się tak wyrażę, obserwacjami końcowymi, a nie widać bezpośrednio samej wędrówki.

Przy badaniu pod ultramikroskopem zwykłych emulsyj, nisko procentowych, licząc na ropę, obserwacja jest bardzo trudną, nawet przy bardzo wielkich natężeniach światła. W niewielkiej odległości od wejścia stożka świetlnego do cieczy widać wyraźnie kuleczki wody, które w badanych emulsjach były tak liczne, że jedne niemal dotykały drugich. Po nałożeniu potencjału 220 *V* przy odległości elektrod 1,4 *cm*, nie zdołano zauważyć wędrówki, być może dlatego, że emulsja zawierała zbyt wiele tych kuleczek, które nie mogły się już więcej stłoczyć. Dlatego uciekłem się do obserwacji rozcieńczonych naturalnych emulsyj. Nie rozcieńczałem ich ropą dlatego, że obserwacje w ciemnych roztworach są bardzo utrudnione. Rozcieńczałem albo olejem transformatorowym albo benzyną normalną, nie zawierającą aromatycznych węglowodorów. Taka benzyna wcale nie ścina emulsyj ropnych, raczej przeciwnie utrwala je dzięki zupełnemu nierozpuszczaniu ochronnego koloidu, t. j. asfaltu. Rezultat obserwacji był zawsze jednakowy.

W polu 160 *V/cm* dość szybko wędrowały cząsteczki wody do katody. Nie ulega zatem wątpliwości, że kuleczki wody w naturalnych emulsjach okręgu borysławsko tustanowickiego są naładowane dodatnio. Wynik ten jest zupełnie sprzeczny z badaniami amerykańskiemi. Wobec tej sprzeczności postanowiono, nie mając pod ręką tamtejszych emulsyj i nie mogąc przeto badać ich bezpośrednio, przynajmniej częściowo rzucić światło na

---

[1]) Zgłoszono do ochrony patentowej. Patrz też A. Marx D. R. P. 431252 i Avery Can. Pat. 258465.

[2]) Pat. Am. 287115, z roku 1911. Opis szczegółowy W. G. i H. C. Eddy Journ. Ind. Eng. Chem. 13. 1016. (1921).

[3]) Seibert i Brady Pat. Am. 1,290.369 z r. 1919.

przyczyny, które mogą decydować, dlaczego amerykańskie emulsje wykazują rezultaty przeciwne.

Dla wyjaśnienia tej sprawy postanowiłem sztucznie syntezować emulsje wody w ropie i je badać. Dla ułatwienia sobie obserwacji syntezowałem najpierw emulsje wody w jasnych rafinowanych olejach i sprawdzałem wyniki kataforezy. Oleje rafinowane, których rafinacja nie jest przecież idealną, zawierają jeszcze pewne ilości ciał charakteryzujących pierwotny olej, względnie ropę nierafinowaną i przy obserwacjach dokładnych dają wskazówki, które będzie można sprawdzić później na trudnej do badania emulsji ropnej. W pierwszych doświadczeniach rozpylono czystą wodę w oleju wrzecionowym, następnie wytworzono emulsje wody, która zawierała chlorek sodowy, chlorek żelazowy, następnie czterochlorek toru, potem siarczan sodowy i żelazocjanek potasowy. Sądziłem bowiem, że decydującą rolę w znaku zawieszonych kuleczek wody będą grały wysokowartościowe katjony lub anjony. Obserwacje były łatwe i w żadnym wypadku nie ulegające wątpliwości. Wszystkie one doprowadziły do wyniku, że zawieszone kuleczki wody mają ładunek dodatni. Następnie zbadano wpływ kwasów i zasad.

Gdy zakwaszono wodę kwasem solnym siarkowym lub octowym otrzymano w emulsji znowu ładunek kuleczek dodatni. Następnie zalkalizowano wodę, która służyła do syntezy emulsji, bardzo drobnym dodatkiem wodorotlenku sodowego. Emulsja była stosunkowo bardzo trwałą, po trzech dniach odstała się tylko mała ilość wody, a dopiero po kilku tygodniach następowało wyklarowanie się emulsji. Doświadczenie nad kataforezą dało wynik zupełnie niespodziewany. Zawieszone kropelki wody wędrowały do obu biegunów, przyczem przy anodzie woda zbierała się obficiej, niż przy katodzie. W następnem doświadczeniu użyto ługu sodowego jednonormalnego do syntezy emulsji. Cząsteczki były prawie, że w punkcie izoelektrycznym, wędrowały trochę do anody i do katody, trochę wody osadziło się na katodzie. Następnie zawieszono w oleju transformatorowym stężony ług potasowy (1 : 3). Znowu wynik kataforezy był bardzo niewyraźny, dwuznaczny, jednak woda wędrowała więcej do katody. Przy użyciu stężonego roztworu wodorotlenku wapniowego do syntezy emulsji także woda wędrowała do obu elektrod, głównie jednak do katody. W następnych doświadczeniach użyto emulsji porafinacyjnej, otrzymanej przez silne zrafinowanie oleju gazowego kwasem siarkowym i następnie przez zawieszenie w tym oleju rozcieńczonego ługu. Utworzone białe mydło przy kataforezie osadziło się na katodzie. W dalszem doświadczeniu zawiesiłem w olejach wapniowe mydła kwasów tłuszczowych. Wynik kataforezy był niezupełnie jednoznaczny, przy anodzie jednak było znacznie większe nagromadzenie się wody i mydła.

Jak widać z tych doświadczeń normalne zachowanie się zawieszonych kuleczek wody w emulsjach olejowych odpowiada prawu Coehena, czyli, że są one naładowane dodatnio. Jedynie w alkalicznych roztworach występuje

tendencja ładunków ujemnych na cząsteczkach wody, przyczem, ponieważ nie cała emulsja była naładowaną równomiernie, musi być uważaną za nietrwałą i prawdopodobnie w tych olejach niezupełnie zrafinowanych zawarte być musiały jeszcze ciała, które przyczyniają się do tego, że emulsje są ujemne.

Zjawisko zauważone przezemnie, że świeżo syntezowane emulsje dają przy kataforezie niejednoznaczne rezultaty, musi być uważane za anomalję i ten stan nie może być w żadnym wypadku stanem równowagi. Normalnie nietylko wszystkie cząsteczki zawieszone mają ten sam znak, ale także i wszystkie cząsteczki niezależnie od wielkości wędrują z tą samą chyżością w polu elektrycznem [1]). Taką samą anomalję zauważył T. Malarski [2]) badając pod ultramikroskopem koloidalny roztwór wodorotlenku żelaza po przefiltrowaniu. Stan ten oznaczył jako stan przejściowy zakłóconego stanu równowagi. Mijał on zwykle w kilku godzinach.

Trwałość moich emulsyj w zakłóconym stanie równowagi tłumaczy się łatwo dużą lepkością olejów.

Opierając się już na powyższych doświadczeniach postanowiono zbadać sztuczne emulsje ropne kwaśne i alkaliczne. Zbadano tak makroskopowo jak i ultramikroskopowo sztuczną emulsję czystej wody w ropie borysławskiej, nasyconego roztworu wodorotlenku wapniowego i normalnego roztworu ługu sodowego. Pod ultramikroskopem badałem po rozcieńczeniu emulsji benzyną wolną od związków aromatycznych. W wypadku użycia czystej wody, kropelki wędrowały do katody, we wszystkich pozostałych do anody. Emulsja wody zaledwie alkalicznej znajdowała się w punkcie prawie że izoelektrycznym.

Dla skompletowania tych doświadczeń zbadano jeszcze techniczne towoty t. j. emulsje mydeł wapniowych w olejach wrzecionowych.

Badanie to bardzo kłopotliwe udało się przeprowadzić li tylko pod ultramikroskopem po rozpuszczeniu towotu w oleju wrzecionowym lub też benzynie. Zawieszone cząsteczki wędrowały do anody.

Powyższe doświadczenia wykazują, że w naturalnych emulsjach ropnych znak ładunku zawieszonych kropelek wody jest zależny od tego tylko, czy zawieszona woda reaguje kwaśno czy alkalicznie.

Jeśli reakcja jest kwaśna kuleczki są naładowane dodatnio, jeśli jest reakcja alkaliczna kuleczki wody są naładowane ujemnie.

Stwierdzenie to zgadza się z pewnymi obserwacjami Sherricka i van Dodda. Obaj stwierdzają w swoich publikacjach, że woda wydzielona z naturalnych tych emulsyj, które badali, była alkaliczną. Nie tyczy się to naturalnie wszystkich emulsyj amerykańskich, ponieważ w literaturze patento-

---

[1]) Burton Phil. Mag. 11.439. 1906.

[2]) T. Malarski. Sprawozdania i prace Pol. Tow. Fizycz. 1925. Zeszyt 4. 1.

wej [1]) spotykamy twierdzenie, że naogół woda wydzielona z emulsyj jest kwaśną. Wobec powyższego należało jeszcze zbadać szczegółowo, czy rzeczywiście woda emulsyj okręgu borysławsko tustanowickiego posiada reakcję kwaśną. Do badania użyto wody wydzielonej z emulsyj, które przetransportowano z Borysławia w zamkniętych flaszkach. Trzy próbki takiej wody zbadano na koncentrację jonów wodorowych, używając elektrody wodorowej i zestawienia opisanego w podręczniku Michaelisa [2]). Oznaczano potencjał tej elektrody zanurzonej w badanej wodzie względem nasyconej elektrody kalomelowej i przy pomocy gotowych tablic [3]) odczytywano wprost koncentrację jonów wodorowych badanej wody. Znaleziono dla trzech badanych wód potencjał w M. V.: 609, 603, 614, co odpowiada p_H 6, 2; 6, 1; 6, 28; [4]). Może ta cyfra nie jest ściśle miarodajną dla pierwotnej kwasowości tej wody, ponieważ świeża woda otrzymana z emulsji była zawsze przeźroczystą i klarowną a po pewnym czasie skutkiem styku z powietrzem osadzała większe lub mniejsze ilości wodorotlenku żelaza. Elektrodę wodorową otaczano zawsze roztworem przefiltrowanym i klarownym. Woda zatem przeszła pewne zmiany, zanim w niej oznaczono stężenie jonów wodorowych [5]).

Niemniej jednak te pomiary udowadniają, że w każdym razie nasze emulsje naturalne zawierają wodę o charakterze raczej kwaśnym aniżeli obojętnym, w żadnym zaś wypadku nie o charakterze alkalicznym.

W ten sposób wyjaśnienie, dlaczego niektóre emulsje amerykańskie po-

---

[1]) Gustaw Egloff i Jacque C. Morrde. Chicago. A. P. 1,559.036.

[2]) Dr. L. Michaelis Die Wasserstoffionen-Konzentration.

[3]) Dr. A. Ylppö. p_H Tabellen Berlin bei J. Springer 1922.

[4]) Tadeusz Kuczyński. Przemysł naftowv I. 6. 1926, jest tam pomyłka druku, ma być p_H 6,2, a nie 5,2.

[5]) Skład chemiczny wód wydzielanych z emulsyj borysławsko-tustanowickich jest ze wszech miar interesujący. Są to przeważnie nasycone roztwory rozmaitych soli. Jako anjony występują Cl' w przeważającej części, nadto w małych ilościach jon SO''_4, Br', I'. Jako katjony przeważa sód, wapń, magnez, nadto potas i żelazo. Nie badano obecności rzadkich pierwiastków pomimo, że spodziewano się zawartości rubidu. Duża zawartość chlorku wapniowego da się tylko wytłumaczyć tem, że wody te albo rozpuściły tachidryt, jedyny minera składający się głównie z chlorku wapniowego i z chlorku magnezu, albo tem, że te wody są ługami pokrystalicznemi wód morskich, które przeszły w zetknięciu się z różnymi ciałami bliżej nieokreślone reakcje mechaniczne. Obecność chlorku potasu i chlorku magnezu wskazują albo na rozpuszczenie karnalitów, albo na to, że to są ługi pokrystaliczne, zawierające najłatwiej rozpuszczalne ciała. Przy badaniu 60 różnych solanek borysławskich znaleziono bardzo różne ciężary właściwe, wyjątkowo 1,05, najczęściej 1,17, a najwyższy ciężar właściwy dotychczas obserwowany był 1,28. Obecność dwuwartościowego żelaza wskazuje na obecność w pierwotnych złożach duglasitu, który według zdania geologów jest pierwszym minerałem przy tworzeniu się złóż potasowych.

Oryginalny ten skład solanek, który jest obecnie przedmiotem dalszych studjów może być wykorzystany do celów technicznych, w szczególności eksploatacji jodu, bromu a może także i potasu.

siadają kropelki wody naładowane ujemnie, a emulsje okręgu borysławskiego naładowane dodatnio, udało się w zupełności.

Jednak nietylko od alkaliczności zawieszonej wody zależy znak naładowania, czyli nie można bez zastrzeżeń stosować reguły analogicznej do znanej reguły Hardy'ego o zależności ładunku zawieszonych białek od alkaliczności i kwasowości cieczy.

W olejach bowiem rafinowanych nawet i alkaliczna woda okazywała naładowanie dodatnie, a więc emulsje w rafinowanych olejach stosują się w zupełności do reguły Coehen'a. Najwidoczniej na ładunek kropelek wody wywierają wpływ także i ciała, które są usuwane przy rafinacji, a to prawdopodobnie kwasy naftenowe i związki nienasycone, które jak wiadomo reagują także słabo kwaśno.

Doświadczenia powyższe pozwalają na wysnucie bardzo daleko idących wniosków, a przedewszystkiem na wyjaśnienie działania niektórych środków chemicznych służących do rozdzielania naturalnych emulsyj.

Jeżeli zlejemy ze sobą w odpowiednich ilościach dwie emulsje ropne, z których jedna posiada zawieszone kuleczki wody naładowane dodatnio a druga naładowane ujemnie, to oczywiście musi nastąpić rozdzielenie się tych obu emulsyj w myśl ogólnej zasady strącania koloidów koloidami znaku przeciwnego.

Dla sprawdzenia tej ogólnej reguły syntezowałem sztucznie emulsję alkaliczną w ropie i zlewałem w różnych stosunkach z naturalnymi emulsjami. Okazało się, że nie udało mi się praktycznie w tej pierwszej serji doświadczeń dobrać takich koncentracji emulsyj, aby uzyskać wydzielenie się wody. Badanie jednak ultramikroskopowe tych układów odrazu wyjaśniło powód, dlaczego te próby były nieudane. Sprawdzono pod ultramikroskopem, że po dostatecznie długim czasie, kiedy dwie emulsje o znakach przeciwnych zlano ze sobą, następowało powiększenie się znaczne kuleczek wody i wędrowały one przy nałożeniu pola elektrycznego do anody. Ponieważ używałem silnie alkalicznych emulsyj do tych doświadczeń, ujemnie naładowane kuleczki wody wchłaniały w siebie słabo naładowane dodatnio kuleczki emulsyj naturalnej, przez co się powiększyły, neutralizowały ich kwasowość, ale same pozostały jeszcze dostatecznie alkaliczne, aby pozostać naładowanymi ujemnie i tem samem w dalszym ciągu emulsja była trwałą. Dla rozdzielenia przeto naturalnej emulsji o charakterze kwaśnym trzeba użyć emulsji bardzo słabo alkalicznej tak, aby gdy dwie kropelki emulsji znaków przeciwnych zleją się ze sobą otrzymać kropelkę prawie że neutralnie reagującą, w punkcie zatem izoelektrycznym. Dla sprawdzenia tego wniosku użyto do zbijania emulsyj naturalnych sztucznej emulsji mydeł wapniowych w ropie, które ledwo co alkalicznie reagują.

200 cm^3 naturalnej emulsji zawierającej 27% ropy zadano 100 cm^3 emulsji o zawartości 25% wody z zawieszonemi mydłami wapniowemi. Po

skłóceniu i należytem odstaniu w zwykłej temperaturze, zdołano oddzielić 100 cm^3 wody.

Doświadczenia powyższe wyjaśniają w zupełności mechanizm działania amerykańskich środków chemicznych, które mają rzeczywiście doskonale rozdzielać niektóre tamtejsze emulsje. Środki te znane są pod nazwą Tret-o-Lite. Były one badane przez Matthews i Crosby [1]). Stwierdzają oni, że ten środek nie jest uniwersalnym, że nadaje się tylko do niektórych emulsyj a działanie ich ograniczone tłumaczą tem, że jako związki rozpuszczalne tylko we wodzie nie mogą bezpośrednio oddziaływać na fazę rozproszoną emulsji. Zdanie ich jest zupełnie słuszne. Nie można sobie wyobrazić, jakim sposobem przy pomocy płynu nierozpuszczalnego w ropie możnaby oddziaływać na drobniutkie liczne zawieszone kropelki wody. Dopiero powyższe moje doświadczenia wyjaśniają istotę działania Tret-o-Lite na emulsje naturalne. Jak wiadomo używa się jako Tret-o-Lite do rozdzielania emulsyj nadzwyczaj rozcieńczonych roztworów alkalicznie reagujących mydeł.

Dzięki temu, że to jest roztwór mydeł, posiada on względem ropy bardzo małe napięcie powierzchniowe i nadzwyczaj łatwo emulguje się w ropie. Ponieważ roztwór ten reaguje słabo alkalicznie, daje emulsję o ładunku słabo ujemnym, bliskim punktu izoelektrycznego. Oczywiście w takich wypadkach musi ta nowo wytworzona emulsja reagować z naturalnemi emulsjami kwaśnemi, których w Ameryce jest z pewnością także spora ilość, naładowanemi dodatnio, i następuje w krótkim czasie zbicie emulsji skutkiem neutralizowania się ładunków elektrycznych. Sama zaś emulsja bardzo rozcieńczonych alkalicznych roztworów przy podwyższonej temperaturze łatwo się osadza.

Powyższe badania nad znakami zawieszonych kropelek wody tłumaczą także, dlaczego do zbijania emulsyj może być użyty bardzo rozcieńczony roztwór węglanu sodowego albo i nawet wodorotlenku sodowego, co było swojego czasu w Borysławiu stosowane we firmie Buber i Scott.

Fakt, że koloidy przeciwnego znaku strącają się wzajemnie może bardzo dobrze służyć do szybkiego zbadania znaku zawieszonych kropelek wody w naturalnej emulsji. W tym celu syntezuje się sztucznie 2 emulsje ropne, jedną słabo kwaśną, drugą słabo alkaliczną i na szkiełku miesza się jedną z tych emulsji z badaną emulsją. Jeśli nastąpi wydzielenie się wody w postaci powiększonych kropelek, to można z całą stanowczością twierdzić, że badana emulsja jest znaku przeciwnego. Jak przekonałem się nie można używać do celów badania znaku emulsji naturalnej towotów jako przedstawicieli emulsji o znaku ujemnym. Zdarza się bowiem często, że przez samo rozcieńczenie emulsji naturalnej olejem wrzecionowym następuje rozdzielenie.

---

[1]) J. Ind. Eng. Chem. 13. 1015. (1921).

JÓZEF TURSKI, L. HEBDZYŃSKI, A. RIEDEL.

CZERNIE INDANTRENOWE.

Czernie stanowią największy artykuł masowej fabrykacji barwników. Nie można jednak tego powiedzieć o czerniach z grupy indantrenów, gdyż barwniki te mają sobie właściwe ujemne cechy, t. j. wysoką stosunkowo do innych czerni cenę rynkową i nie dają się wywabiać, a proces farbowania najtańszemi czerniami indantrenowemi jest dość skomplikowany w porównaniu do innych indantrenów i nie dość bezpieczny dla wysokich gatunków towarów. Natomiast jeżeli chodzi o drobne efekty drukarskie czarne na artykułach trwałych (np. towary koszulowe), odpornych na wszelkie wpływy noszenia i prania domowego, to, jak dotąd, czernie indantrenowe są bezkonkurencyjne co do trwałości otrzymanych efektów. Jednakże konsumcja tych indantrenów w porównaniu do konsumcji np. indantrenów niebieskich jest znacznie mniejszą. Niemniej stale, choć powoli, narówni z innemi indantrenami, dzięki wysiłkowi niemieckich fabryk chemicznych, zdobywają one rynek.

Wszystkie prawie czernie indantrenowe wyprowadzają swój rodowód od benzantronu, wynalezionego w roku 1905 pazez Bally'ego i Scholla (P. R. Niem. 176018, 176019, P. Amer. 787859) przez kondensację antracenu, lub antranolu wzgl. antrachinonu w środowisku kwasu siarkowego z gliceryną wzgl. eterami i estrami glicerynowemi (P. R. Niem. 204354). Benzantron jest węglowodorem wytworzonym sztucznie, gdyż jak dotąd obecności jego w przyrodzie nie stwierdzono. Osobliwość benzantronu polega na tem, że stopiony z alkaljami, wzgl. ługiem potasowym, daje bezazotowe niebieskie barwniki kadziowe, utworzone przez połączenie dwuch cząsteczek benzantronu, asymetrycznie (ciemny granat indantrenowy *BO*), lub symetrycznie (fiolet indantrenowy *R*). Przez nitrowanie pomienionych produktów powstają zielenie (zieleń indantrenowa *B*), z której przez słabą redukcję i następnie przez utlenienie podchlorynem na włóknie powstaje czerń (czerń indantrenowa *B*). Czerń drukująca czarno bezpośrednio po dojrzewaniu (czerń indantrenowa do druku *BG*) wyprowadza się z symetrycznego produktu kondensacji benzantronu.

Budowa benzantronu i produktów kondensacji dwuch cząsteczek benzantronu została stwierdzoną przez Scholla w 7 lat później, przez ogrzewanie alfanaftylofenyloketonu lub 4, 4-dwubenzoylo-1, 1-dwunaftylu z sublimowanym chlorkiem glinowym (P. R. Niem. 185221, 239761, Ann. 394, 116, 143 (1912) Monatsh. 33, 3 (1912). Otrzymano również szereg pochodnych benzantronu, w większości wypadków o znanej w przybliżeniu tylko budowie, gdyż teoretyczne badania utrudnia fakt obecności w benzantronie 10 różno-

znacznych miejsc podstawienia, skąd powstaje możliwość 10 możliwych izomerów monosubstytuowanych, 45 izomerów dwupodstawionych, itd.

Zakład technologji barwników Politechniki Warszawskiej, pośród innych prac, prowadzi również badania nad budową niektórych pochodnych benzantronu, o których we właściwym czasie zakomunikuje.

Badania te są tem utrudnione, że technika wynalazcza, dążąc drogami najmniejszego oporu, gromadzi szereg faktów, odkrytych na drodze empirycznej, nie zastanawiając się nad wytworzonemi lukami, aż do chwili wyczerpania materjału do wytworzenia nowych barwników. Dorywcze oświetlenie teoretyczne stwarza nowe dziedziny poszukiwań wynalazczych, stwarzając nowy materjał dla badań teoretycznych, wymagający nowego przybliżonego oświetlenia i odrywając teoretyków od systematycznych badań. W ten sposób powstaje pewien surogat teorji, reprezentowanej zwykle przez literaturę patentową, poprzedzającą ścisłe badania i nie zawsze zgodną ze ścisłą prawdą naukową. Badania te noszą charakter szkiców do przyszłego obrazu. Tego rodzaju badania w niniejszej pracy przedstawiamy. Aby w dalszym ciągu pracy ułatwić sobie terminologję, będziemy nazywali, trzymając się starszej terminologji, zachowanej dotąd w teorji: indantrenowy ciemny granat *BO* violantrenem, a indantrenowy fiolet *R* izoviolantrenem.

Z pośród możliwych pochodnych benzantronu utartą drogą przyzwyczajenia wzbudzają aminopochodne większe zainteresowanie, jako spodziewane produkty wyjściowe do czerni kadziowej. Postawiono przypuszczenie, że przez wprowadzenie grupy aminowej do niebieskiego violantrenu powinno się otrzymać czerń kadziową, analogicznie do faktu stwierdzonego przez J. S. Turskiego dla błękitu indantrenowego *RS* (P. R. Niem. 287786). Przewidywania zostały zupełnie potwierdzone. Przez bezpośrednie aminowanie metodą J. S. Turskiego violantronu otrzymano intensywną czerń, barwiącą włókna roślinne z fiołkowo niebieskiej kadzi intensywnie czarno. Wybarwienia te przypominają całkowicie co do trwałości i odporności — wybarwienia czernią indantrenową *B*. Badania ebuljoskopowe i oznaczenie ilościowe azotu potwierdziły, że powstaje w tym wypadku dwuaminoviolantron. Był to pierwszy wogóle związek tego typu. Stwierdzenie budowy przez identyfikację z chloro- lub oksypochodnemi violantronu było wykluczonem, wobec zupełnego braku materjału teoretycznego i jakichkolwiek badań w tej dziedzinie.

A. Riedel w roku 1921 aminował tą samą metodą czysty benzantron. Po całym szeregu prób udało mu się znaleźć metodę otrzymania jednorodnego produktu z wydajnością około 90% teorji, który identyfikowano jako aminobenzantron. Otrzymany produkt krystalizuje w słupkach barwy ciemnobrunatnej do czerwono-brunatnej, w drobniutkich igiełkach o p. t. 140°*C*. Rozpuszcza się w alkoholu i lod. kwasie octowym z krwisto-czerwonym zabarwieniem; z roztworów tych woda wytrąca go pod postacią drobniutkich brunatno-czerwonych igiełek. Stężony kwas siarkowy barwi się krwisto-bru-

natno z żółtą fluorescencją. Z kwasu 45° *Bé* wypada. Dwuazowany w kwasie siarkowym, po ogrzaniu, daje oksybenzantron, nieco przypominający oksybenzantron, otrzymany z erytrooksyantrachinonu, t. j. posiadający grupę oksy w benzoylenowym pierścieniu benzantronu. Z 19° *Bé* kwasem solnym daje sole rozpuszczające się w wodzie z brunatnawo-żółtem zabarwieniem, łatwo ulegające hydrolizie.

W przeciwieństwie do aminoantrachinonów, które przy stapianiu z ługiem potasowym tworzą dwuantrachinonylodwuhydroazyny (błękit indantrenowy *RS*, indantrenowy szary *B*) otrzymany aminobenzantron dał przy stapianiu z ługiem potasowym czerń kadziową, prawie zupełnie identyczną z aminowanym violantronem, barwiącą z kadzi barwy soku czarnych jagód na intensywną silnie tinktorjalną czerń prawie obojętną (Kohleschwarz). Wrażliwego na chlor wiązania dwuhydrazynowego nie stwierdzono. Waga cząsteczki i ilość azotu odpowiadają dwuaminoviolantronowi. Przez rozkład związku dwuazonowego względnie tetrazonowego powstaje dwuoksyviolantron. Stąd wynika, że szybkość reakcji tworzenia violantronu jest większa, niż szybkość reakcji powstawania dwuhydroazynowych wiązań przy stapianiu aminobenzantronu, gdyż spodziewanego i znanego literaturze patentowej dwuhydroazynodwubenzantronylu nie stwierdzono w produktach kondensacji. Oznaczenie ściłe budowy, wobec braku takichże danych dla produktu wyjściowego i braku materjału teoretycznego dla identyfikacji, zostało odłożone na dalszy plan.

W roku 1923 L. Hebdzyński otrzymał inny aminobenzantron, przez nitrowanie benzantronu w obecności estru borosiarkowego i redukcję siarczkiem, względnie wodorosiarczkiem, otrzymanego nitrobenzantronu na aminobenzantron. Otrzymywanie aminobenzantronów z aminoantrachinonów, jak wiadomo, jest wykluczonem, gdyż jednocześnie przy nadbudowywaniu pierścienia benzantronowego, grupa aminowa tworzy pierścien chinolinowy, tworząc w ogólnym rezultacie kondensacji benzantronochinolinę, cenny produkt wyjściowy dla cjanantrenów (indantrenowy ciemny granat *BT*). Otrzymany aminobenzantron tworzy igiełki barwy ciemno-wiśniowej z odcieniem fiołkowym o p. t. 141° *C*. Rozpuszcza się z identycznem zabarwieniem i fluorescencją w kwasie siarkowym i lodowatym kwasie octowym, jak aminobenzantron otrzymany przez A. Riedla. Również podobnie barwi i zachowuje się w kwasie solnym 19° *Bé*. Natomiast alkohol barwi wybitnie krwisto-czerwono, t. j. odmiennie od poprzednio wzmiankowanego. Również po rozkładzie związku dwuazonowego powstaje ciemnożółtej barwy oksybenzantron, nieco przypominający oksybenzantron, jaki powstaje przy kondensacji do oksybenzantronu metaoksyantrachinonu z gliceryną. Waga cząsteczki i oznaczenie azotu odpowiadają w zupełności aminobenzantronowi. Liczba acetylowa odpowiada jednej grupie aminowej.

Stapiany z ługiem potasowym daje czerń kadziową, która z kadzi

fiołkowo-czerwonej barwi intensywnie włókna roślinne na głęboki kolor czarny. Kondensacja zachodzi przy temperaturze o 30° *C* niższej, niż u poprzednich czerni, ale kadziuje się przy nieco wyższej temperaturze, około 85°*C*. Barwnik ten również nie wykazuje wiązania dwuhydrazynowego i po zdwuazowaniu daje brunatno-fiołkowy dwuoksyviolantron, wówczas, kiedy w takich samych warunkach z czerni otrzymanej przez A. Riedla powstaje brunatny dwuoksyviolantron. Oznaczenie azotu odpowiada dwuaminoviolantronowi. Ogólna wydajność z antrachinonu nieco przenosi 80% teorji.

Wszystkie pomienione czernie są zupełnie niewrażliwe na chlorowanie. Na światło i pogodę nie reagują zupełnie w ciągu 6 miesięcy i wyróżniają się z pośród barwników kadziowych trwałością na tarcie. Na mydło, pot, kwasy i alkalja i rozpuszczalniki techniczne nie reagują. Bieli nie murzą. Drukują się łatwo, dając w odcieniach jasnych prawie obojętny szary o przyjemnym spokojnym tonie, który, nuansowany innemi indantrenami, przyjmuje odcień nuansującego barwnika. Najwybitniejszą tinktorjalnością wyróżnia się czerń otrzymana przez A. Riedla, gdyż już 4-o procentowe wybarwienia są zupełnie czarne i większe stężenie barwnika nie pogłębia siły wybarwienia. Wybarwienia czernią, otrzymaną przez L. Hebdzyńskiego, są w przybliżeniu o $^1/_3$ słabsze. Wynika to zapewne ze słabszego powinowactwa leukozwiązków alkalicznych do włókien roślinnych.

Zakład Technologji Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa Politechniki Warszawskiej.

WŁADYSŁAW KIEŁBASIŃSKI.

ROZWÓJ BARWNEJ ILUMINACJI CZERNI ANILINOWEJ.

Jeżeli Lightfoota należy uważać za pierwszego chemika, który w roku 1863 znalazł praktyczne rozwiązanie wytwarzania czerni anilinowej na włóknie, dzięki stosowaniu mieszaniny soli anilinowej, chloranu potasu i soli miedzi, to Cordillot ze swą zamianą w tymże roku soli miedzi na sól żelazocyjankową amonu jest pierwszym kolorystą, który dał początek powstaniu czern Prud'homme'a.

Prud'homme, będąc kolorystą w fabryce Prochorowa w Moskwie, w roku 1884, wkrótce po ukazaniu się małych parowników Mather-Platta wypuścił klasyczny artykuł — efekty kolorowe na czarnem tle anilinowem. Czerń jego składała się z soli anilinowej, chloranu potasu i żelazocyjanku potasu. Soli anilinowej zobojętnionej aniliną brał on na jeden litr napoju 60 *gr*. Na towarze napojonym drukował białą, składającą się z octanu wapnia, octanu sodu i ługu sodowego, a farby kolorowe albuminowe, jak żółtą chromową, cynober, ultramarynę. Dziś używa się napoju czarnego

mocniejszego, zawierającego do 75 *gr* oleju anilinowego, zależnie od gatunku towaru a także od tego, czy towar jest merceryzowany lub nie. Towar merceryzowany, jak wiadomo, daje czerń ładniejszą, pełniejszą, o większym połysku, przyczem napój brać można od 20 — 25% słabszy. Pozwolę sobie tu nadmienić, iż w Rosji w celu otrzymania towaru mocniejszego, część kwasu solnego zastępowano w napoju octem. Zwracano również baczną uwagę na dobre przepojenie towaru, przez puszczanie towaru na napawaczkę o trzech wałkach z dwukrotnem pogrążaniem go w płynie lub też przez dwukrotne napawanie z jednem tylko suszeniem.

Biała obecnie również jest od czasów Prud'homme'a ulepszona, dzięki dodatkowi siarczynu lub dwusiarczynu sodu, sody, szkła wodnego, tlenku cynku, kredy.

Ciekawem jest, że na zachodzie Europy biała na czerni Prud'homme'a i biały wywab na czerwieni np. pożądane są bardzo słabo podbarwione. Wprost odmienny był gust w Rosji, gdzie, prawdopodobnie, mając pierwowzór bieli w całunie śnieżnym, żądano białej bardzo mocno farbkowanej.

Zamiast barwników albuminowych Steiner wprowadza do koloryzowania czerni Prud'homme'a barwniki bezpośrednie. Sposób ten daje efekty, pozostawiające wiele do życzenia zarówno pod względem żywości kolorów jak i trwałości na pranie.

Dopiero w roku 1893 Grafton i Browning patentują sposób zastosowania barwników taninowych. Na tej metodzie warto się zatrzymać dłużej, gdyż jest to pierwszy krok do wytwarzania trwałych na pranie kolorów na czerni Prud'homme'a. Zwiedzając fabrykę Graftona w roku 1907, miałem sposobność poznania tego artykułu, dzięki uprzejmości Lightfoota, syna wielkiego kolorysty, twórcy zastosowania czerni anilinowej w praktyce. Otóż proces Browninga, jaki widziałem w fabryce Graftona w Broadoak Printworks w Anglji, polega na tem, że towar napawa się $12^1/_2$ *gr* taniny w litrze, suszy się, następnie 10 *gr* emetyku z dodatkiem 5 *gr* kredy w litrze przy temperaturze 30 — 40° *C.*

Mydli się przy 75° *C*: $2^1/_2$ *gr* mydła obojętnego na litr kąpieli, dokładnie się pierze i suszy. Operacja ta jest bardzo ważna i niezbędna, jeżeli chcemy otrzymać dobrą białą, jaskrawe kolory i czarną bez zarzutu. Napawa się czernią, zawierającą 75 *gr* soli anilinowej, suszy się, drukuje wywaby, paruje w Mather Platt'cie 2 minuty przy 90° *C.*, chromuje 5 *gr* na 1 litr chromianu sodu przy 30° *C.*, płócze słabo, mydli się, płócze i suszy.

Białą drukowano z tlenku cynku z dodatkiem octanu sodu lub też składającą się z siarczynu i octanu sodowego lub też, gdy partja białej była dominująca z siarczynu potasu lub sodu z dodatkiem ługu.

Ponieważ niektóre barwniki zasadowe nie lubią octanu sodu, zwłaszcza w nadmiarze, Grafton używa zamiast niego octanu cynku lub magnezu. Sposób Browninga utrwala barwniki zasadowe bezwzględnie najlepiej, dając najprzej-

rzystsze kolory, jednakowoż mniej jaskrawe, niż otrzymane za pomocą tlenku cynku. Metoda ta z powodu żmudnych i kosztownych operacyj została zarzuconą. Próba Donalda, mająca na celu uproszczenie tej metody, a mianowicie przez dodanie do napoju czarnego taniny i drukowania barwników zasadowych, nie przyjęła się w praktyce, ze względu na to, że tanina psuje czarną i można dodać do czarnej najwyżej $2^1/_2$ *gr* taniny, a taka ilość niewiele wpływa na utrwalenie barwnika.

Oswald w roku 1894 utrwalał barwniki zasadowe za pomocą siarczanu cynku, rezerwując czerń anilinową octanem magnezu. Kolory otrzymane w ten sposób są żywsze, niż na taninie, ale na pranie mniej trwałe. Oswald skorzystał tutaj ze spostrzeżenia, zrobionego już w roku 1883 przez Rebara i Schmida, że barwniki zasadowe dają nierozpuszczalne laki z żelazo-cyjankiem cynku jak również z patentu Thornliebank & Co. i W. Kay'a z roku 1893, wziętego na zastosowanie octanu cynku, jako rezerwy na czerni Prud'homme'a i jednocześnie zaprawy dla barwników zasadowych.

Ciekawem jest, że Thornliebank już w roku 1880 stosował tlenek cynku do rezerwowania czerni anilinowej na biało, a dopiero w 13 lat później opatentował Whitehead zastosowanie tlenku cynku nietylko jako rezerwy n a i p o d czernią Prud'homme'a, lecz i jako zaprawy dla barwników zasadowych a więc rezerw kolorowych.

Sposób Whitehead'a znalazł szerokie zastosowanie zarówno w Anglji jak i w Rosji. Wzory duże drukowano na towarze białym, suszono i napawano między wałami płynem czerni anilinowej cokolwiek zagęszczonym za pomocą adragantu i suszono w hotflue lub na bębnach. Wzory delikatniejsze lub też ostatnio, gdyż żądano ostrych konturów, drukowano na towarze napojonym. Rezerwy z tlenkiem cynku dają, jak wiadomo, efekty najjaskrawsze, zwłaszcza, gdy doda się octanu cyny i siarczynu potasu. Posiadają jednak tę wadę, że nie są trwałe ani na światło, ani na pranie, ani na tarcie.

Za duży postęp uważać należy wprowadzenie katanolu. Barwnikowe laki żelazocyjankowo-cynkowe utrwalają się w znacznej mierze przez katanolowanie. Jeżeli metoda ta nie znalazła ogólnego zastosowania, to chyba dlatego, że podraża produkcję, ochrony barwne tracą przez katanolowanie na swej jaskrawości no i biała staje się brudniejszą.

W latach ostatnich zaczęto próbować stosowania barwników kadziowych i indantrenowych do barwnej iluminacji czerni Prud'homme'a. Pierwsze wskazówki, dotyczące tego tematu, znajdujemy w monografji pod tytułem „Die Küpenfarbstoffe auf dem Gebiete der Drukerei" wydanej w roku 1914 przez fabrykę M. L. B. w Hoechst. W książce fabryki Badeńskiej, wydanej w r. 1921, znajdujemy również odnośne przepisy, mało różniące się od höchsteńskich. Metoda ich polega na tem, że na towarze, napojonym czernią anilinową drukuje się farbą, składającą się z barwnika kadziowego, lub indantrenowego

z dodatkiem hydrosiarczynu *NF*, ługu, zagęszczenia i kaoliny. Badeńska, biorąc znacznie mniej ługu, dodaje 50 *gr* glukozy.

Trudność tego artykułu tkwi w tem, że otrzymuje się łatwo białe obwódki, jeżeli niedokładnie wypośrodkuje się ilość ługu i jeżeli para jest zbyt mokrą. Pomimo iż można w ten sposób drukować w dużym zakresie, jednak metoda ta jest niepewną i denerwującą. Dlatego też Zeidler w Guntramsdorfie w roku 1923 opracował inny sposób, na który uzyskał patent. Drukuje on barwniki indantrenowe i kadziowe na towarze białym z dodatkiem rongalitu, sody, potaszu t. z. Solutionssalz, tlenku cynku i octanu sodu. Po druku paruje w Mather Platt'cie, suszy, napawa w czerni anilinowej między wałami lub na maszynie drukarskiej i paruje powtórnie. Jak widać z nadesłanych mi przez Zeidlera wzorów, wywaby albo nie wykazują wcale niepożądanych białych obwódek, albo tylko w stopniu minimalnym. Po ogłoszeniu patentu Guntramsdorf-Zeidlera okazało się, że w tym czasie zarówno Paulus u de Angeli w Medjolanie jak i Brignon w Braunau wytwarzali ten artykuł. Będąc arbitrem w sporze wynikłym między Paulusem a Zeidlerem z powodu priorytetu na kongresie w Wiedniu, musiałem przyznać, że chociaż metody są prawie jednakowe, lecz wzory Guntramsdorfu były wykonane lepiej pod względem jaskrawości farb i ostrości druku.

Brignon, a właściwie Vereinigte Färbereien A. G. również zaprotestowały przeciw udzieleniu patentu Guntramsdorfowi, dowodząc że jedna z fabryk tego koncernu, niezależnie i samodzielnie rozwinęła sposób identyczny utrwalania barwników kadziowych na czerni Prud'homme'a. Spór ten załagodzono w ten sposób, że fabryki koncernu austrjackiego, opłacając koszty patentu udzielonego Guntramsdorfowi wspólnie, otrzymują za to prawo fabrykowania tego artykułu.

Przed pół rokiem przy zwiedzaniu Neue Augsburger Kattundruckerei w Augsburgu pokazywano mi ten artykuł, wykonany jednak nie podług metody Zeidlera a drukowany na towarze napojonym. Farba składała się z barwnika rongalitu, potaszu, tlenku cynku.

Dr. Haller w Grossenhain pokazywał mi również indantreny na czarnej Prud'homme'a zrobione podług jego patentu, a mianowicie na towarze napojonym drukuje on barwnik z siarczanem żelazawym, solą cynową i octanem sodu. Po parowaniu w Mather Platt'cie i rozwinięciu się czarnej puszcza na gorący ług w celu utrwalenia indantrenów.

Nie należy przemilczeć i o patencie Cottona, uzyskanym na zastosowaniu indigosoli do barwnej iluminacji czerni Prud'homme'a za pomocą soli rodankowych.

Pomimo, iż wiele dróg prowadzi do Rzymu, jak widać z wymienionych patentów i sposobów, uważam jednak, iż najprościej będzie artykuł ten robić na towarze merceryzowanym, gdyż barwniki kadziowe utrwalają się wtedy łatwiej i czerń anilinową otrzymujemy ładniejszą i mocniejszą, biorąc przytem

o 20% — 25% soli anilinowej mniej i zwiększając podług metody kolegi Filipkowskiego o 50% ilość żelazocyjanku sodu lub potasu.

Czerń anilinową próbowałem robić podług Kertesza z żelazocyjankiem amonu, wychodząc z założenia iż w tym wypadku można śmiało dłużej parować, co jest konieczne do utrwalenia barwników kadziowych, bez obawy osłabienia towaru. Prócz tego amonjak wywiązujący się z tej czerni przez nadruk alkalicznych farb zobojętnia kwaśną i łagodzi utleniającą atmosferę parownika, przez co dodatnio wpływa na utrwalenie barwników kadziowych.

Chcąc uniknąć obwódek, należy barwniki kadziowe drukować podług metody Siebera, a mianowicie: węglanem potasu i rongalitem i dodać jako rezerwy tlenku cynku lub węglanu wapnia. Dobrze jest dla pewniejszego utrwalenia dodać nieznaczną ilość ługu potasowego.

Próby porównawcze, drukowane na czerni Pru'homme'a i Kertesza, wykazały, iż ta ostatnia rzeczywiście otrzymuje się mocniejsza, t. j. mniej osłabia towar, natomiast obwódki są większe. Dla uniknięcia tego niepożądanego zjawiska należy zwiększyć w farbie drukarskiej ilość potaszu, gdyż sól żelazocyjankowo-amonowa częściowo rozkłada węglan potasu, tworząc sól potasową i wydzielając amonjak, przez co osłabia się alkaliczność farby.

Ciekawe jest, że kolega Filipkowski drukując jedną i tą samą farbą kadziową na towarze białym, na farbowanym jako wywab i na czerni anilinowej, otrzymuje we wszystkich wypadkach rezultaty bez zarzutu.

Aczkolwiek wprowadzenie barwników indantrenowych i kadziowych do artykułu Prud'homme'a napotyka obecnie jeszcze na pewne trudności zarówno techniczne jak i kalkulacyjne, jestem pewien, że z czasem wyrugują one wszystkie inne barwniki zwłaszcza w towarach lepszych gatunków

Miło mi jest na zakończenie podkreślić, iż dwaj koloryści polscy Filipkowski i Flejszer osiągnęli na polu trwałej barwnej iluminacji czerni Prud'homme'a rezultaty nietylko dorównywujące zagranicznym lecz częstokroć je przewyższające.

WACŁAW KĄCZKOWSKI, I. FEFERMAN i S. ŻABICKI.

BUDOWA WŁÓKNA BAWEŁNY.

Budowa chemiczna celulozy, tego najważniejszego składnika surowców włókienniczych pochodzenia roślinnego, pomimo niezliczonej ilości badań, nie została dotychczas ściślej określoną. Liczne proponowane przed kilkunastu i kilkudziesięciu laty wzory budowy celulozy (Tollens — Handb. d. Kohlenhydrate II, 252, r. 1925; Cross & Bevan — Journ. Chem. Soc. **79**, 366; Green — Journ. Chem. Soc. **81**, 811; Vignon — Bull. Soc. Chim. **21**, 599;

Bernadou i w in.) ostatnio zostały zarzucone, gdyż nasunęły szereg poważnych wątpliwości. Złożyło się na to wiele doświadczeń, które, pozornie w jednakowych warunkach wykonywane, prowadziły do mniej lub więcej odmiennych rezultatów.

Z drugiej strony liczne teorje farbowania bawełny barwnikami bezpośredniemi dzięki wysuwaniu w każdej z nich innych czynników ubocznych reakcji chemicznej, jako zasadniczych dla przebiegu farbowania (teorja mechaniczna — najstarsza; chemiczna — Chevreul 1834; adsorbcji powierzchniowej i koloidalna — W. Ostwald; adhezji czyli membranowa — Krafft; osmotyczna — Rosenstiehl; rozpuszczalności — Justin Müller; roztworów stałych — Witt; sorpcji — Gieorgievics; elektryczna — Pelet-Jolivet; biologiczna — Brass — i wiele ich odmian pośrednich) — wreszcie sprzeczności pomiędzy niemi i niemożność opanowania na ich podstawie cech celulozy — nasuwały uważnemu badaczowi wątpliwości, które sprawiły, że fizykochemiczne i fizykalne teorje farbowania, bardzo silnie propagowane w pierwszych dwóch dziesiątkach lat obecnego stulecia — ostatnio zostały zachwiane przez tak wybitnego znawcę chemji koloidalnej, jak prof. A. Lottermoser [1]).

Charakterystycznem jest dla celulozy, że nie udało się dotychczas ustalić stechjometrycznego stosunku w grupach, których obecność w drobinie celulozy została stwierdzoną. Wzór celulozy, przyjęty we wszystkich podręcznikach jako $(C_6H_{10}O_5)_x$, nie jest wprawdzie dotychczas zakwestjonowany, wszakże ani wielkość współczynnika x, ani też ilość grup wodorotlenowych, charakteryzujących celulozę, nie została wyraźnie stwierdzoną. Niemniej i w najbliższych pochodnych celulozy zdołano tylko stwierdzić obecność grup aldehydowych i karboksylowych.

Również i przemysł jedwabiu sztucznego, który w ostatnich latach tak silnie się rozwinął i który w znacznej części oparty jest na estryfikacji celulozy — nie był w stanie doprowadzić do stechjometrycznego ujęcia zachodzących reakcyj.

Zupełny empiryzm, panujący w dziedzinie kolorystyki, oraz niepewność wszelkich ilościowych oznaczeń grup i własności bawełny zwróciły i naszą uwagę i spowodowały zajęcie się sprawą budowy bawełny, jako głównego surowca, z którego celulozę otrzymujemy.

Pomimo, że celuloza jest ciałem, uważanem za wysoce bierne pod względem chemicznym, to jednak już przy warzeniu, t. j. gotowaniu z ługami bawełny, traci się na wadze dość dużo i zależnie od metody bielenia strata w bielniku wynosi od 4% — przy bieleniu systemem zimnym, do 8 a nawet 10% — przy warzeniu w ługu wrzącym pod ciśnieniem. Cyfry te rzucają już pewne światło na to, jak łatwym przemianom podlega zewnętrzna warstwa bawełny.

---

[1]) Mell. Text Ber. (1926), 845 i 933.

Badając odtleniające własności bawełny bielonej pod wpływem wrzących ługów o różnem stężeniu [1]), zauważyliśmy, że po pewnym czasie działania ługu sodowego własności odtleniające bawełny zanikają [2]) i próba bawełny, poddana działaniu ługu sodowego 25%-ego w ciągu 30 minut, wypłukana i następnie gotowana ponownie w ługu w obecności barwnika kadziowego — nie zabarwia się już prawie zupełnie. Zjawisko to wskazuje że jakiś bliżej zresztą dotychczas nie określony proces rozkładu bawełny został zakończony.

Jeśli bawełnę przed działaniem ługu poddamy działaniu kwasu solnego rozcieńczonego 1%-ego przy 50° w ciągą 5 minut, to wówczas zabarwienie otrzymuje się znacznie równiejsze, przyczem włókno po włożeniu do ługu nie nabiera sztywności.

Niedość na tem. Jeżeli bawełna bielona zostanie poddana działaniu technicznie czystego ługu sodowego w obecności błękitu indantrenowego *RS*, tak, że przez cały czas gotowania nie będzie wystawać ponad powierzchnię płynu, to po kilkunastu minutach zabarwi się ona normalnie błękitem indantrenowym *RS* na niebiesko. Jeśli jednak czas gotowania będzie dłuższy niż 30 minut, to na niebieskiem tle zaczną występować plamy zielone, które po wypłukaniu w wodzie barwę swą zieloną zachowują i dopiero pod wpływem hydrosiarczynu niebiesczeją. Związek zielony okazał się więc związkiem azynowym, powstałym z błękitu indantrenowego *RS*. Związek ten powstaje w środowisku utleniającem, co jest dla przebiegu reakcji bardzo charakterystyczne. Przyczyna tego zjawiska nie została jeszcze bliżej zbadana.

Dalej ciekawem jest, że własności odtleniające należy uważać za słabe, gdyż odnosi się wrażenie, że w tych warunkach zabarwia się tylko zewnętrzna warstwa celulozy, rozpuszczalna w ługu. Dłuższe bowiem gotowanie w ługu, zmywając tę warstwę, zmywa również i barwnik, który osiada na dnie naczynia, prawdopodobnie związany z pochodnemi celulozy, a bawełna w tych warunkach odbarwia się. Przebieg ten, w zależności od mocy ługu, doskonale można obserwować pod mikroskopem.

Charakter odtleniający pochodnych celulozy daje się zauważyć tylko w obecności ługów alkalicznych. Obecność wodorotlenku wapnia na włóknie zdaje się gwałtownie hamować reakcję odtleniającą i odrazu pozwala wystąpić na jaw reakcji utleniającej, co mogliśmy ładnie uwidocznić przez napisanie liter na perkalu przy pomocy wapna gaszonego i pogrążenie próby do wrzącego ługu w obecności błękitu indantrenowego *RS*: już po kilkunastu minutach w miejscach utrwalenia wapnia mamy barwę zieloną, a cała pozostała próbka jest czysto niebieską.

---

[1]) W. Kączkowski i J. Meisner, Przemysł Chem. (1926), 18.
[2]) M. Freiberger, Mell. Text. Ber. (1924), 545.

Nasunęło się więc przypuszczenie, że bawełna składa się conajmniej z trzech warstw: nabłonka (cuticula), warstwy zewnętrznej, zmywającej się w ługu i z warstwy wewnętrznej, nie poddającej się działaniu ługu w warunkach naszych doświadczeń. Warstwa, zmywająca się w ługu, nie może być uważaną za identyczną z nabłonkiem, gdyż w bielniku nabłonek, charakteryzujący się nierozpuszczalnością w roztworze Schweitzer'a — całkowicie się rozpuszcza.

Ażeby sprawdzić powyższe przypuszczenie, przeprowadziliśmy próby ilościowe, w których określaliśmy ilość związków, rozpuszczalnych w 25%-wym ługu przy wrzeniu. Określenia te nasunęły bardzo dużo trudności z przyczyny niezwykłej hygroskopijności celulozy suchej, a niemniej z przyczyny dużej jej wrażliwości na działanie ługu. Dlatego też doświadczenia musiały być przeprowadzone w możliwie identycznych warunkach. Próby przeprowadzone zostały na tkaninie bawełnianej bielonej nieapretowanej. Wyniki potwierdziły nasze przypuszczenia. Ograniczymy się do przedstawienia ważniejszych wniosków, które z naszych doświadczeń dadzą się wysnuć.

Krzywa wykresu strat na wadze bawełny przy działaniu wrzącego ługu sodowego z początku rośnie szybko, w ciągu pierwszych 30 minut osiąga wysokość około 4% i w ciągu dalszych conajmniej 2 i $^1/_2$ godzin nie zmienia się, pozostając na tym samym poziomie. Dopiero po 7 godzinach działania ługu zaobserwowaliśmy dalsze podnoszenie się krzywej, które wskazywałoby na rozpoczęcie się nowej reakcji.

Doświadczenie to nie byłoby pełne, jeślibyśmy nie powtórzyli go na tkaninie surowej niebielonej. I w tych warunkach potwierdziliśmy nasze przypuszczenia, gdyż otrzymaliśmy stratę na wadze około 10%, co należy rozumieć, jako sumę straty na wadze tkaniny bielonej w bielniku (około 6%) i straty przy obróbce ługiem (około 4%).

W ten sposób stwierdziliśmy, że bawełna nie jest w całej swej masie chemicznie jednorodną. Czy mamy w niej do czynienia tylko z trzema warstwami, czy z większą ich ilością, czy też da się w niej stwierdzić jakieś stopniowanie własności — narazie nie wiemy. W świetle jednak tych wyników należy uważać próby ustalania wzorów celulozy za przedwczesne.

Dotychczasowe badania nasze mają jeszcze charakter zbierania materjałów przed przystąpieniem do właściwych badań nad bawełną i dlatego powstrzymujemy się narazie od wyciągania dalszych wniosków. Jednak ciekawe własności bawełny, zauważone przez nas, uznaliśmy za właściwe już teraz podać do wiadomości.

Zakład Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa Politechniki Warszawskiej.

KAZIMIERZ KLING i LECH SUCHOWIAK.

BADANIA CHEMICZNE GAZÓW ZIEMNYCH II. [1]

Badanie zawartości helu w polskich gazach ziemnych.

Zastosowanie helu do celów lotniczych wydawało się dawniej rzeczą nierealną [2]) i można powiedzieć, że przemysł wydzielania helu powstał dzięki omyłce. Z początkiem wojny mianowicie wydawało się Anglikom, że jeden z niemieckich sterowców ostrzeliwany przez nich nie zapłonął z powodu tego, że jak przypuszczali był wypełniony gazem niepalnym. Ta omyłka spowodowała zainteresowanie się władz wojskowych źródłami produkcji helu, a wejście Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej na arenę wojenną doprowadziło do realizacji myśli wyzyskania helu z gazów ziemnych.

Możliwość wykonania tego zadania technicznego zawdzięczają Amerykanie wielkiemu rozpowszechnieniu helu w gazach ziemnych swej ojczyzny. I tak np. ze 185 próbek gazowych [3]) zbadanych pod tym względem wylicza się średnia zawartość helu na 0,25%, nie biorąc pod uwagę ilości gazu ziemnego będących do dyspozycji z każdego z powyższych 185 typów. Najwyższe zawartości osiągają takie cyfry jak 2,13%, 1,73%, 1,04%. Stany Zjednoczone A. P. zajmują tu stanowisko prawie monopolowe.

Niedawno temu prof. Paneth [4]) z Berlina doniósł w pracy swej nad przemianą wodoru na hel o znalezieniu w Niemczech źródła gazów ziemnych zawierającego 0,19% helu. Aczkolwiek praca ta doznała krytyki [5]), to jednak niema powodu do odrzucania wyniku przytoczonego pomiaru. Krytyka bowiem nie odnosi się do samych metod analitycznych, lecz podnosi źródło błędu we wniosku co do pochodzenia helu znalezionego w wodorze.

Tak więc wzmiankowane pomiary F. Paneth'a i Hr. Gehlen'a [6]) pozwalają żywić nadzieję, że i poza obrębem Stanów Zjednoczonych A. P. znaleźć

[1]) Część I. patrz „Metan“ 2. 25, 37, 49 (1918).

[2]) Przed wojną cała ilość wyizolowanego helu nie przekraczała zapewne 10—12 stóp sześciennych, t. j. ok. 0.4 m^3.

[3]) R. B. Moore. J. Ind. Eng. Chem. February. 1926. Dr. W. Friedmann. Petroleum. 22. 941. (1926).

[4]) Fritz Paneth u. Kurt Peters. Über die Verwandlung von Wasserstoff in Helium. Ber. 59. 2039. (1926).

[5]) Dr. H. Herbst. Ist der Aufbau des Heliums aus Wasserstoff gelungen? Chemiker Ztg. 50. 905. (1926).

[6]) l. c.

będzie można źródła gazów ziemnych zawierające takie ilości helu, które pozwalałyby myśleć o ich wyzyskaniu przemysłowem.

Inna rzecz czy i cena helu dałaby się gdzieindziej utrzymać na równie niskim poziomie. 1.000 stóp sześciennych (= 28,3 m^3) helu kosztowało w Ameryce zrazu 300—400 dolarów. Cena ta spadła w r. 1922 na 120 dol., w r. 1924 na 80 dol., a w r. 1925 na 30 dol. Przy ograniczonej możności produkcji nawet w Stanach Zjednoczonych A. P. (100.000 m^3 rocznie [1]) razem do r. 1925: 710.000 m^3), a przy zapotrzebowaniu *ca* 11.000 m^3 helu miesięcznie dla utrzymania w stanie gotowości jednego sterowca, nie licząc gazu potrzebnego do pierwszego napełnienia, niema mowy o wytworzeniu się konkurencji na tem polu [2]).

Natomiast korzyści nawigacji helowej są znaczne, a na przyszłość, przy udoskonaleniu strony technicznej balonów w tym kierunku, mogą się decydująco powiększyć. Już obecnie przy zastosowaniu dokoncentrowywania helu, który zanieczyścił się w balonach przez dyfuzję, i przy wyrównywaniu strat wagi statku, pochodzących od spalania benzyny podczas jazdy, przez kondensację [3]) wody spalenia zamiast przez odpuszczanie gazu z balonu, hel może co do ceny konkurować w ruchu z wodorem. Przy dotychczasowej nawigacji wodorowej trzeba bowiem cały gaz odnawiać *ca* 20 razy do roku. Dalsza przewaga helu leży na przyszłość w możliwości stosowania powiększania nośności i zasięgu balonu helowego przez ogrzewanie gazu na lotnisku a i podczas jazdy [4]).

Wobec powyższego, pytanie czy w naszych gazach ziemnych znajduje się hel i ile go się tam znajduje, wzbudzać musiało żywe zainteresowanie.

Z początkiem roku 1925 podjęliśmy na inicjatywę M. S. Wojsk. zadanie wykonania badań, które dałyby odpowiedź na powyższe pytanie.

Na środki, któremi rozporządzaliśmy złożyły się Min. Spraw. Wojsk. Dep. X., Chemiczny Instytut Badawczy i II Instytut Chemiczny U. J. K. [5]).

Postawione pytanie, czy i gdzie istnieje u nas gaz ziemny, którego

---

[1]) R. B. Moore. Nature **111.** 88. 1923.

[2]) Inne źródła helu narazie nie wchodzą poważnie w rachubę. cf. W. Meissner, Berlin. Verflüssigung des Heliums in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Naturwissenschaften 13. 695 (1925) i K. Peters. Zur Frage der Heliumbeschaffung in Deutschland. Naturwisenschaften 13. 747. (1925).

[3]) Engberding (Luftschiff u. Luftschiffahrt. V. D. I.-Verlag. Berlin, 1926) uważa ten problem za konstrukcyjnie jeszcze nierozwiązany.

[4]) K. Peters u. P. Schlumbohm. Über die Regelung des Auftriebes von Luftschiffen. Naturwissenschaften. 14. 95. (1926).

[5]) Pozatem z pośród Krajowego Przemysłu Naftowego poparły nas firmy: Galicyjskie Tow. Naftowe „Galicja“ i S-ka Akc. „Nafta“, za co w tym miejscu miło nam jest złożyć Im podziękowanie.

zawartość helu pozwalałaby rokować nadzieję na przemysłową jego eksploatację w tym kierunku, nakreślało nam z góry pewne wymagania.

Wiadomo że jako dolną granicę rentowności produkcji helu z gazów ziemnych uważają Amerykanie zawartość leżącą pomiędzy 0,3—0,5%. Dokładność więc pomiarów nie potrzebowała do naszego celu przekraczać 0,05% zawartości. Później dopiero wobec skierowania w ostatnich czasach usiłowań ku dobywaniu helu z jeszcze uboższych w hel mieszanin wysunęła się potrzeba zwiększenia precyzji pomiaru. Dlatego oznaczenia nasze rozpadają się na dwie serje: pierwszą, obejmującą pomiary mniej dokładne przy zwykłem odczytaniu manometrów, i drugą, gdzie dokładność odczytów zwiększono przez zastosowanie manometru Mac Leoda, pracującego do 0.0001 *mm Hg*.

Natomiast już od początku ważnem było możliwie wczesne zorjentowanie się w sytuacji rozmieszczenia helu w gazach naszych na Podkarpaciu, a równocześnie zdobycie należytej pewności nietylko co do samych danych eksperymentalnych, ale i co do pochodzenia i czystości każdej próby badanej.

Pozatem w planach naszych musieliśmy się przystosować do istniejących możliwości uzyskania potrzebnych ilości skroplonego powietrza. Po mało pomyślnej próbie przewożenia ciekłego powietrza z Państwowej Fabryki Związków Azotowych w Chorzowie w ośmiolitrowem porcelanowem naczyniu dewarowskiem z Berlińskiej Manufaktury, a wobec wielkiej uciążliwości i małej, licząc na czas, wydajności skraplania powietrza w stacji kompresorowej tutejszego Instytutu Fizycznego, nawet po skompletowaniu jej aparatury nowym skraplaczem systemu firmy Lindes Eismaschinen Fabrik w Höllriegelskreuth pod Monachjum, byliśmy zmuszeni unikać w naszej aparaturze wszelkich komplikacyj, któreby były źródłem wzrostu zapotrzebowania ciekłego powietrza [1]).

Także i ilości gazów brane do pomiarów były w istniejących warunkach ograniczone. Chcąc zdobyć pewność co do należytego pobierania tych prób gazowych ze szybów gazonośnych, zmuszeni byliśmy dokonywać go osobiście na miejscu, a kosztowność wyjazdów w tym celu do poszczególnych zagłębi przedsiębranych i chęć objęcia naszemi badaniami możliwie wielkiej liczby źródeł gazodajnych nakazywała pobieranie przy każdej takiej wycieczce prób z możliwie kilku szybów. W takich warunkach nie wydawało się nam odpowiedniem ani możliwem napełnianie gazów do wielkich kilkudziesięciolitrowych balonów szklanych, a to choćby dla braku odpowiedniej liczby należycie zainstalowanych i ubezpieczonych naczyń. Dokładne i bez zarzutu wypełnianie takich naczyń we warunkach przy szybach wiert-

[1]) W tem miejscu wypada nam wyrazić nasze podziękowanie fabryce „Gaz" na Persenkówce pod Lwowem, firmy „Gaz" Fabryki Gazów Przemysłowych S. z. o. od. z siedzibą w Trzebini, która oddając nam bezinteresownie swoje odpadkowe ciekłe powietrze niemal regularnie po każdem przerwaniu ruchu umożliwiała nam przeprowadzenie naszych pomiarów.

niczych nastręczałoby dużo źródeł błędów i trwałoby w każdym wypadku tak długo, że pobieranie większej ilości różnych prób z różnych szybów w krótkim zazwyczaj czasie, który był do dyspozycji przy naszych rozjazdach, nie dałoby się było przeprowadzić. Wreszcie chcieliśmy napełnione osobiście próby, także pod własnem okiem odwieźć do pracowni, co przy użyciu wielkich balonów szklanych w koszach byłoby wykluczonem.

Drugą możliwością uzyskania większej objętości prób gazowych, byłoby nabijanie ich pod ciśnieniem kompresora do butli stalowych. Droga ta nie wydawała nam się dosyć czystą. Przeciwnie przez stosowanie skomplikowanej i rzadko szczelnej aparatury mechanicznej jak i przez konieczność nassania gazów do kompresora za każdym ruchem tłoka nastręczała ona liczne źródła błędów, nie mówiąc już o tem, że przez użycie smarów czyniła iluzoryczną wszelką ścisłość, przy towarzyszących naszym badaniom helowym ogólnych analizach danych gazów, których to analiz nie chcieliśmy poniechać.

Wobec tego zdecydowaliśmy się na pobieranie prób do garniturów pipet około półlitrowych ujętych po sześć w skrzynki w sposób poprzednio ustalony [1]). Skrzynka taka napełniona gazem z jednego szybu zawiera $2^1/_2$—3 litrów gazu. Okazało się jednak, że do pomiaru wystarczy jedna pipeta, t. j. około 500 cm^3 gazu, co znakomicie skracało czas trwania pomiaru i, co za tem idzie, zużycie ciekłego powietrza.

Sposób pobierania prób przy szybie był taki sam jak opisany w pierwszej części prac niniejszych [2]). Tylko przy gazach nie ujętych głowicą, trzeba było zastosować modyfikację, polegającą na tem, że armaturę upustową doczepiano do rury żelaznej, długiej na *ca* 2 *m*, a zakończonej u dołu metalowym lejem, którą to rurę wpuszczano do wylotu szybowego. Przy zbyt silnych gazach wystarczało użycie rury bez leja, przy zbyt słabych należało prócz stosowania leja dławić gaz u wylotu szybowego workami wypełnionemi bawełną maszynową lub t. p. [3]).

Po przewiezieniu prób do pracowni zwracano szczególną uwagę na uniknięcie pomyłek, możliwych przy operowaniu wielkiemi ilościami pipet,

---

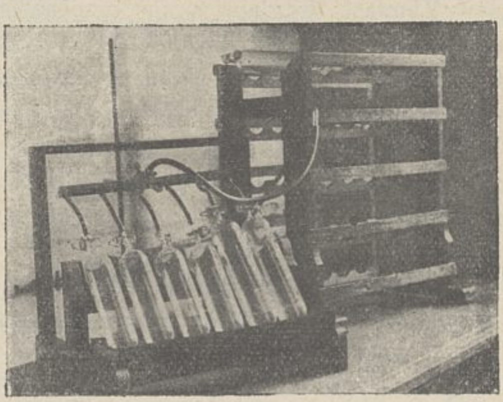
[1]) Dr. Kling i Z. Dobijanka. Metan 2. 25. (1926) ryc. 1.

[2]) Metan 2. 40 (1918).

[3]) Wypada nam tu złożyć podziękowanie za ułatwienia przy pobieraniu prób panom dyrektorom i inżynierom: Alfredowi Stockerowi w Bitkowie, Adamowi Paszkowskiemu w Krośnie, Wacławowi Junoszy Piotrowskiemu w Drohobyczu, Waleremu Dydejczykowi w Krośnie, Karpińskiemu, Niezabitowskiemu, Śmigielskiemu, Aslanowi, Dębniewskiemu, i wielu innym. Dziękujemy również już przy tej sposobności panu Janowi Jurkiewiczowi asystentowi zakładu, który był nam wydatnie pomocny przy pobieraniu prób. Pan J. Jurkiewicz pomagał nam również przy przeprowadzaniu pomiarów i przez czas trwania prac utrzymywał nasz zbiór pipet w porządku i czystości.

napełnionych różnymi gazami, tembardziej, że z gazami ziemnemi wykonuje się w instytucie prace jeszcze nad innemi tematami.

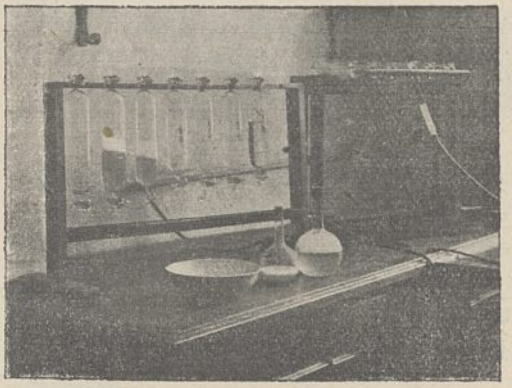
Tę sprawę rozwiązano przez przeprowadzenie indywidualnej podwójnej ewidencji pipet, katalogowej i kartkowej. Kurki przed złożeniem do zbioru plombowano papierowemi zalepkami, które nie dozwalały na obrócenie kurka, bez uszkodzenia zalepki.



Ryc. 1. Z przodu przyrząd, służący przy pomocy pompki wodnej do napełniania i płókania szeregu pipet, np. roztworem mydła; w głębi stelarz na większą ilość pipet.

Żmudne i długotrwające mycie, i suszenie wielkich ilości pipet zmechanizowano przez zastosowanie przedstawionych na ryc. 1 i 2 pomocniczych przyrządów, które podajemy ponieważ okazały się praktyczne także i dla innych prac z gazami.

W zasadzie postanowiliśmy zastosować metodę oddzielania helu zapomocą zabierania gazów towarzyszących węglem aktywnym, chłodzonym ciekłem powietrzem. Początkowo mieliśmy zamiar odpompowywać tak oddzielony hel z nad węgla czynnego przy pomocy pompy Toeplera. Skoro jednak pierwsze pomiary wykazały w naszych gazach ziemnych tak małe ilości helu, że bezpośrednie ich mierzenie nastręczałoby duże trudności, zdecydowaliśmy się na stosowanie metody określania helu przez zmierzenie jego prężności nad węglem czynnym w przestrzeni o znanej objętości przy użyciu manometru rtęciowego.



Ryc. 2. Z przodu przyrząd, w którym pozwalano odciekać roztworom i wodzie z pipet, które potem szły na suszarkę, widoczną w głębi, ogrzewaną rurą płomyczkową, przy równoczesnem przedmuchiwaniu powietrza pompką wodną.

Hel ma najmniejszy współczynnik absorbcji na węglu ze wszystkich gazów. Gdy zaś styka się z węglem w wysokiej próżni, a zwłaszcza w obecności tych gazów, które wchodzą w skład gazów ziemnych, przeważnie metanu, chciwie pochłanianego przez węgiel, absorbcja helu, w tych warunkach jest prak-

tycznie znikomo mała [1]). Poparły to zresztą nasze własne doświadczenia z próbami gazów sztucznie wzbogaconemi w drobne ilości helu, które nasza aparatura manometryczna rejestrowała w sposób ścisły i dający się reprodukować. (Tabl. 24).

Zamiast węgla z łupin orzecha kokosowego użyliśmy przy naszych oznaczeniach węgla czynnego, otrzymanego według patentu inż. Rafała Ostrejki [2]). Węgiel ten wykazał wyśmienite własności w naszych badaniach, zachowując wysoką siłę chłonną dla gazów, bez potrzeby odnawiania próby. Węgla tego zamknęliśmy do aparatury naszej 2,43 *gr*, a z doświadczenia z gazem szybu „Gaz 3" (p. Tabl. 18. II i 19) widać, że chłonął on w —185° metan przepompowywany z 1,5 *l* próby, nie dochodząc do granicy swej pojemności.

Rezygnując z operowania dużemi objętościami trzeba było tembardziej położyć nacisk na precyzję aparatury i pomiarów. Unikaliśmy wypychania gazu wodą, suszenia chlorkiem wapniowym i jakichkolwiek łączeń kauczukowych. Cała aparatura była jednolicie zlutowana ze szkła, a tylko jedno łączenie zmienianych pipet (patrz ryc. 3) przez kurek *3* z kurkiem specjalnym *4* odbywało się przy pomocy krótkiego kawałka węża gumowego, ubezpieczonego ligaturami. To miejsce jednak nie było trwale wystawione na wysoką próżnię, która panowała stale w aparaturze tylko do kurka *4*. Kurków użyto precyzyjnych C. Leyboldt'a z Kolonji z uszczelnieniem rtęciowem, używając w nieodzownych wypadkach smaru wysokopróżniowego podług Ramsaya.

Do wytwarzania próżni zastosowaliśmy trójstopniową, stalową pompę dyfuzyjną wedle Gaede'go [3]), która od pierwszego załączenia działała bez zarzutu. Próżnię wstępną dawała pompa olejowa Pfeiffer'a.

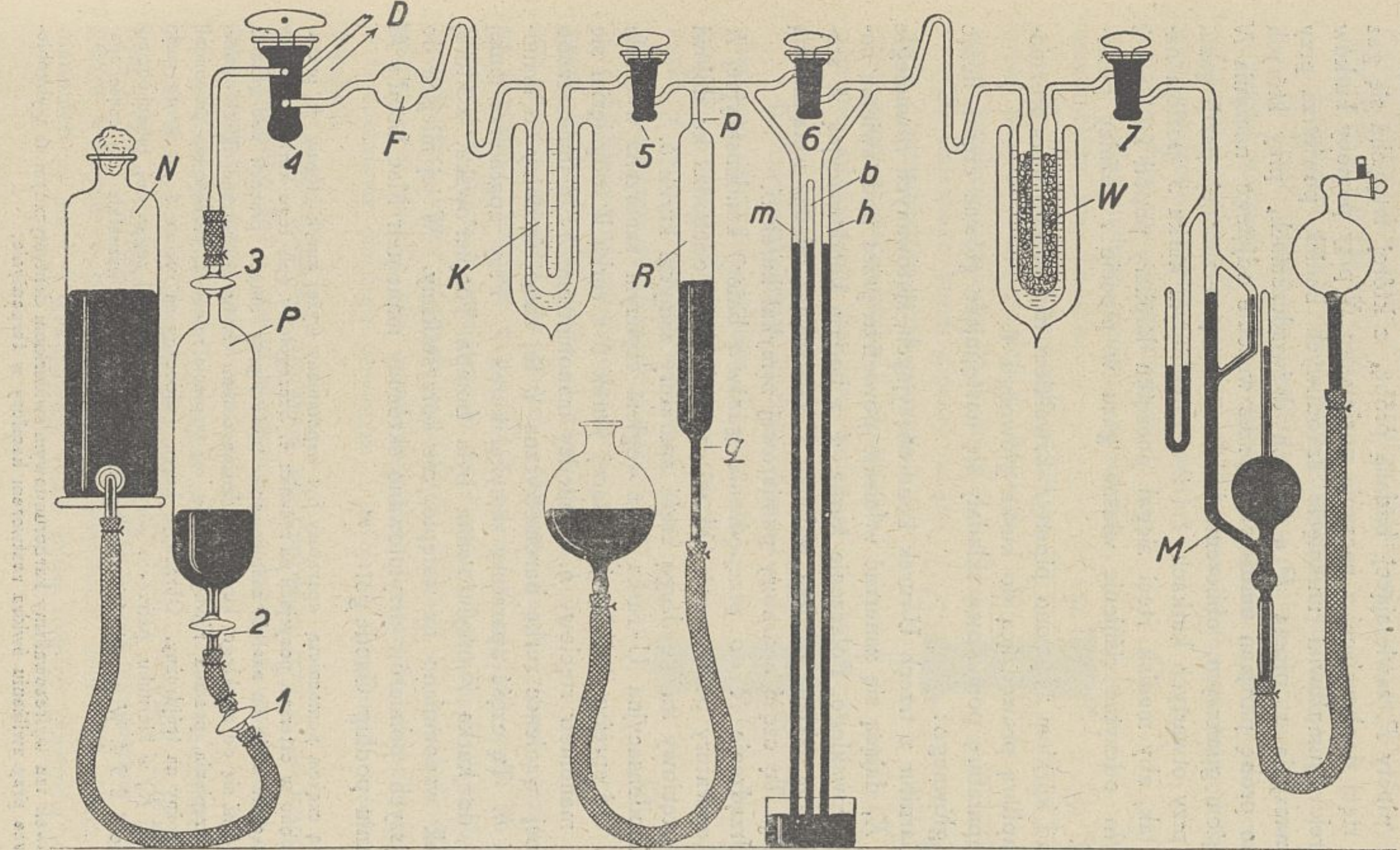
Po próbach wstępnych na kilku modyfikacjach aparatu złożyliśmy aparaturę, której schemat widoczny jest na rycinie 3. Specjalny kurek *4*, o którym będzie mowa poniżej, dzieli aparaturę na trzy zasadnicze części, a to: 1) urządzenie do wpuszczania próby gazowej, umieszczone na schemacie na lewo od kurka *4*, 2) z aparatury pomiarowej na prawo od kurka *4*, 3) z przyrządów pompujących, nie uwidocznionych na rysunku, połączonych z kurkiem *4* zapomocą rurki *D*.

---

[1]) I. C. McLennan. Report on Some Sources of Helium in the British Empire. Canada Department of Mines. Bull. 31. Ottawa, 1920, str. 24. — G. Claude. Aire liquide, oxygène, azote, gaz rares. Paryż. Dunod, 1926, str. 243. — Dr. S. Dushman. Die Grundlagen der Hochwakuumtechnik. (Tłum. z ang.). Berlin. Springer. 1926, str. 157. — Dr. A. Goetz. Physik u. Technik des Hochwakuums. Wyd. II. Brunświg. Vieweg. 1926, str. 116 i d.

[2]) Próbę tego węgla o wielkiej zdolności absorbcyjnej, wyrabianego bez napawania chemikaljami z drewna osiki, otrzymał jeden z nas w swoim czasie od wynalazcy.

[3]) Dostarczoną przez firmę C. Leyboldt w Kolonji.



Ryc. 3: *N* — naczynie poziomowe, *P* — pipeta, *K* — baterja kondensacyjna, *R* — pompa rtęciowa z naczyniem poziomowem, *m* i *h* — manometry, *b* — barometr, *W* — rurka z węglem czynnym, *M* — schemat skróconego manometru Mac Leod'a (bez rezerwuaru próżniowego), *4* — specjalny kurek trójdrożny, *5*, *6*, *7* — kurki z uszczelnieniem rtęciowem, *F* — kulka z P_2O_5.

Urządzenie do wpuszczania próby gazowej składa się z każdorazowo załączanej pipety *P*, zawierającej badaną próbę, z której wypycha się gaz zapomocą rtęci dopływającej z naczynia poziomego *N* przy pomocy kurków *1* i *2*. Kurek *1* umożliwiał uniknięcie szkodliwych baniek powietrza przy łączeniu naczynia z pipetą *P* a w tych doświadczeniach, przy których wpuszczano próbę partjami umożliwiał, przez ważenie odjętego naczynia *N* wraz z wężem gumowym, obliczenie każdorazowo przerzuconej partji gazu. Ustalając przy otwartych kurkach *1* i *2* a zamkniętym kurku *3* poziom naczynia *N* tak, aby menisk rtęci sięgał początku kapilary popod kurkiem *2* można było odczytać ciśnienie własne gazu w pipecie z różnicy poziomów rtęci.

Ponad kurkiem *3* łączono pipetę *P* kawałkiem najlepszego węża próżniowego z kapilarą prowadzącą do kurka głównego *4*.

Na aparaturę pomiarową składały się następujące główne części, licząc od kurka głównego:

a) Garnitur z trzech U-rurek kondensacyjnych, zlutowanych równolegle w baterję *K*, dającą się zanurzać w ciekłe powietrze przez podstawienie naczynia dewarowskiego. Połączenie kurka *4* z baterją kondensacyjną *K* stanowiła sprężyna szklana rozdęta w kulkę *F*, zawierającą między watą szklaną nieco P_2O_5. Tę część aparatury pomiarowej zamykał kurek *5*.

b) Urządzenie *R* do przepędzania gazów z baterji kondensacyjnej *K* do reszty aparatury pomiarowej. Od tej części aparatu odchodził ku dołowi manometr rtęciowy *m*. Tę drugą część aparatury zamykał kurek *6*.

c) Kondensacyjna U-rurka *W* z węglem czynnym zanurzana w ciekłe powietrze. Od sprężyny szklanej, łączącej kurek *6* z rurką *W* odgałęział się ku dołowi manometr rtęciowy *h*. Pomiędzy manometrami *h* i *m* umieszczono we wspólnej wanience rurkę barometryczną *b* tej samej średnicy co manometry *m* i *h*. Tę część aparatury zamykał kurek *7*. Przy aparaturze mniej dokładnej do kurka *7* przylutowana była pompa Toepler'owska, z której jednak, jak wspomniano na wstępie, nie korzystaliśmy. W jej miejsce do dokładniejszych pomiarów przylutowano skrócony manometr Mac Leod'a *M* w wykonaniu podług Gaede'go.

Ważną częścią pomocniczą aparatury był wspomniany wyżej kurek główny *4*, przedstawiony osobno w czterech pozycjach na rysunku 4. Szczegółowy opis tego kurka podajemy poniżej sądząc, że może on znaleźć zastosowanie także i przy innych pracach nad gazami. Kurek ten różni się od zwykłego kurka dwudrożnego tem, że na zewnętrznej doszlifowanej powierzchni trzpienia posiada równoległy do osi trzpienia rowek [1]). Rowek ten przemienił kurek dwudrożny na trójdrożny. Obracając kurek (widoczny na rycinie *4* od strony rurki kondensacyjnej *K*) w kierunku, patrząc z góry, obrotu wskazówki zegarowej, przechodzimy przez pozycje *1 2 3 4*. W pozycji *1* kurek jest zamknięty i odcina wszystkie trzy części apa-

---

[1]) Rowek ten wyfrezowaliśmy karborundowym świderkiem dentystycznym na szybkobiegnącej tokarce przy zwilżaniu świdra roztworem kamfory w terpentynie.

ratury. Pozycja *2* łączy pompę dyfuzyjną (kierunek *D*) z aparaturą pomiarową (kierunek *K*). Pozycja *3* łączy pipetę próbną *P* z aparaturą pomiarową (kierunek *K*). Pozycja *4* wreszcie łączy pipetę *P* z pompą dyfuzyjną *D*.

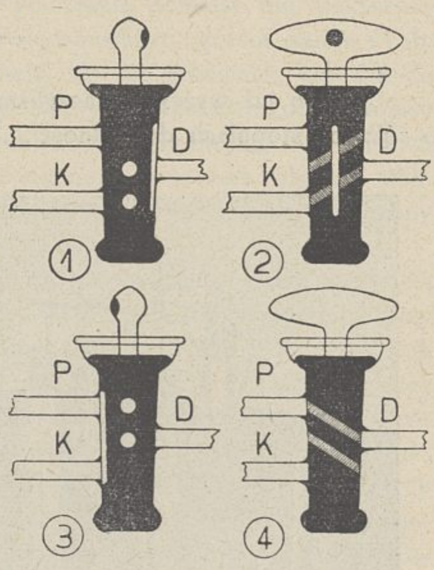
Czynności wykonywane przy pomiarach były następujące:

1) Przed właściwym pomiarem, przy pozycji *2* kurka głównego a przy otwartych kurkach *5*, *6* i *7* ewakuowano aparaturę pomiarową czas dłuższy, wygrzewając rurkę *W* piecykiem elektrycznym do temperatury od 300—350° *C*, wygrzewając też części szklane aparatury przez wachlowanie płomieniem, aż do uzyskania odpowiedniej próżni, mierzonej manometrem Mac Leod'a.

2) Przechodząc kurkiem głównym przez pozycję *1* do pozycji *4*, ewakuowano kapilarę pomiędzy kurkami *3* i *4*.

3) Ustawiano kurek główny na pozycję *2*, przechodząc przez pozycję *1*, poczem przez otwarcie kurka *3* pipety, napełniano ewakuowaną kapilarę badanym gazem.

4) Przy zamkniętym kurku *6* przechodzono ostrożnie kurkiem głównym do pozycji *3*, przy której gaz przez rowek kurka *4* napływa już do chłodzonej ciekłem powietrzem rurki kondensacyjnej *K*.



Ryc. 4.

5) Kiedy rtęć podchodząca w pipecie *P* doszła do kurka *3* zamykano ten kurek i, nie czekając długo, obracano kurek główny przez pozycję *4* na pozycję *1*. Już przy czynności 4) od chwili napływu gazu do rurki kondensacyjnej *K* na manometrze *m* i w rurze pompującej *R* daje się zauważyć spadek rtęci, który po zamknięciu kurka *4* ustala się na około 80 *mm*. Na ciśnienie to składa się przedewszystkiem prężność skroplonego metanu w temperaturze ciekłego powietrza i parcjalne prężności obecnych gazów trwałych.

6) Przez obniżenie naczynia poziomowego rury *R* do marki dolnej *q* zaczerpywano gaz z ponad kondensatu, z baterji *K*, zawierający obok metanu wszystkie gazy trwałe wraz z helem.

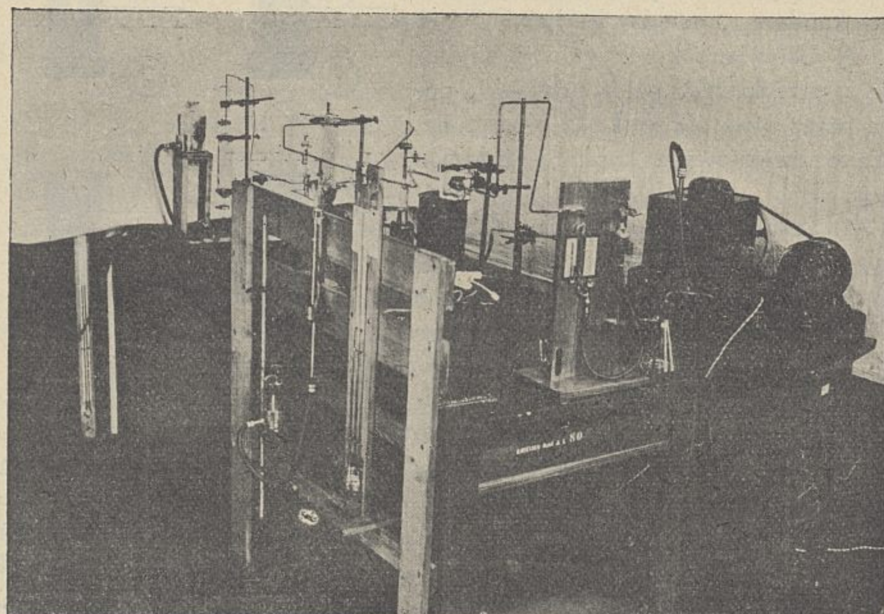
7) Zamykano kurek *5*, poczem otwierano kurek *6* i podnoszono w rurze *R* rtęć do marki *p*. Wobec zetknięcia się gazu z węglem czynnym, chłodzonym ciekłem powietrzem następowało zaadsorbowanie metanu i wszystkich gazów trwałych — praktycznie — za wyjątkiem helu. Skutkiem tego tak manometr *m* jak i *h* wykazywały tylko małe różnice prężności w stosunku

do barometru *b*. Czynności 6) i 7) powtarzano kolejno, aż do ustalenia się tych różnic [1]).

Przy naszych oznaczeniach mniej dokładnych te różnice oceniane gołem okiem były dla nas miarodajne do obliczeń. Przy oznaczeniach dokładnych owe małe prężności residuum helowego mierzono manometrem Mac Leod'a przy otwartym kurku *7*.

Ogólny widok aparatury przedstawia ryc. 5.

Jak to już wyżej zaznaczyliśmy pomiary nasze dzielą się na dwie serje o różnych stopniach dokładności. Serja pierwsza (Tab. 13—18. I) obejmuje



Ryc. 5. Ogólny widok aparatury.

pomiary dokonane w czasie od marca do sierpnia 1925. Kierowaliśmy się tu zamiarem szybkiego zorjentowania się czy niema pośród naszych gazów ziemnych typu podobnego do eksploatowanych technicznie na hel gazów amerykańskich, to znaczy gazów o zawartości co najmniej 0,3—0,5% helu.

---

[1]) To ustalanie się prężności nad węglem czynnym było zazwyczaj dobre. Małe odstępstwa pochodziły od wyparowania powietrza przy U-rurce *W* z węglem, czemu można było zapobiec przez dolanie nowej porcji ciekłego powietrza.

Ponieważ gazy o takiej zawartości helu na naszej aparaturze i przy objętości prób przez nas używanych (ok. 500 cm^3) musiałyby wykazać prężność na manometrze h równą 11—19 *mm Hg*, przeto aparatura o zwykłem manometrze, odczytywanym gołem okiem wystarczała najzupełniej do naszych celów. W razie znalezienia gazu dającego zbliżone do tych cyfr obniżki manometru, mieliśmy zamiar przejść do metody absolutnej i zabrać pozostałość niezaabsorbowaną przez węgiel czynny, zapomocą przylutowanej już wówczas do aparatury pompy Toeplera. Tymczasem pomiary dla niektórych gazów nie dały wogóle obniżek dających się zauważyć gołem okiem (Tab. 16 i 17), dla innych zaś obniżki te wahały się w granicach od 0,8 do 0,2 *mm*. Dokładność, która przy spodziewanych wyższych prężnościach byłaby wystarczająca, nie jest nią przy tych, absolutnie biorąc, tak niskich zawartościach, ponieważ tutaj pojawiające się na manometrze obniżki zbliżają się już znacznie do granicy dostrzegalności. Dlatego pomiary tej grupy określiliśmy jako mniej dokładne.

Po ukończeniu tej serji badań doszło do naszej wiadomości, że istnieją usiłowania osiągnięcia rentowności produkcji helu z gazów ziemnych, już przy znacznie niższych jego zawartościach. Wobec tego w drugiej serji naszych pomiarów (od sierpnia do grudnia 1926) powiększyliśmy dokładność przy odczytywaniu prężności przez dolutowanie w miejsce pompy Toeplera skróconego manometru Mac Leod'a systemu Gaedego, o zasięgu skali do 0,0001 *mm Hg*. Pomiary tej serji podane są w tablicach 18. II — 23. Przy tak małych prężnościach absolutnych nasuwała się wątpliwość czy sama metoda absorbcji na węglu Ostrejki nie powoduje poważniejszych błędów w oznaczaniach tak drobnych ilości helu.

Jednym z głównych takich źródeł błędu mógłby być fakt pochłaniania przez węgiel znaczniejszych ilości helu. Że te obawy były płonne udowadnia serja trzech pomiarów, które w tym celu przeprowadziliśmy z jednym i tymsamem gazem (p. tablice 18. II i 19).

Doświadczenie to przeprowadziliśmy w następujący sposób. Po pomiarze normalnym dokonanym z pierwszą pipetą z gazem szybu Gaz 3 z Jaszczwi, nie ewakuowaliśmy i nie wygrzewaliśmy aparatury, lecz zaraz po ustaleniu się stanu manometrów (Mac Leod 0.13 *mm*) wprowadziliśmy zawartość drugiej pipety tego samego gazu i przeprowadziliśmy pomiar drugi. Mac Leod wykazał ciśnienie 0.28 *mm*, przybyło więc 0.15 *mm* prężności. Nie ewakuując i nie wygrzewając aparatury dodano w zwykły sposób jeszcze trzecią pipetę tegoż gazu przyczem otrzymano na Mac Leod'owskim manometrze łączną prężność 0.44; przyrost więc wynosił 0.16. Po przeliczeniu tych dat z uwzględnieniem objętości prób dodanych, znajdujemy procentowe zawartości helu w trzech powyższych porcjach na 0,0057%; 0,0067% i 0,0067%. Najniższy procent 0,0057 dla pierwszej porcji zdaje się mieć

swoją przyczynę w absorbcji helu przez węgiel czynny, różnica jednak jak widzimy obraca się około $^1/_{1000}\,\%$ [1]).

Chcąc się przekonać z jaką ścisłością pomiary w naszej aparaturze dadzą się reprodukować przeprowadziliśmy pomiar trzykrotnie w identycznych warunkach powtórzony. Posłużyło nam do tego następujące doświadczenie:

Do jednej z pipet z gazem Winnica 3 dodaliśmy helu przyrządzonego sztucznie z torjanitu cejlońskiego. Do przygotowania helu posłużyła nam aparatura jednolicie zlutowana i komunikująca z pompą rtęciową Toeplera, która w kolbce jenajskiej, załączonej na rtęciowe zamknięcie pozwoliła wygrzewać zmielony torjanit z wygotowanym, rozcieńczonym kwasem siarkowym przez dni kilka pod kontrolą barometru dając zupełną gwarancję szczelności. Z odbieralnika tej aparatury [2]), posiadającego swoje własne naczynie poziomowe i zamknięcie kurkiem rtęciowym, a przyłączonego do barometru pompy Toeplera, pobraliśmy, posługując się małą pomocniczą pipetką gazową zaopatrzoną w osobne naczyńko poziomowe, około 0,27 cm^3 wyprodukowanego z torjanitu gazu.

Gaz ten zawiera podług analiz znanych [3]) z górą 50% CO_2 obok helu. Ponieważ bezwodnik węglowy w pracy na naszej aparaturze manometrycznej nie przeszkadza, skrapla się bowiem w baterji kondensacyjnej *K*, przeto nie czyściliśmy gazu przed dodaniem go do pipety z gazem ziemnym, wobec czego i ścisły ewentualny pomiar jego objętości odpadł jako bezprzedmiotowy. Pobraną małą ilość powyższego gazu dodaliśmy do jednej z pipet z gazem Winnica 3 (p. tabl. 22. II).

Ze wzbogaconą w ten sposób w hel próbą gazu wykonano trzy doświadczenia z rzędu. Wpuszczono mianowicie około jednej trzeciej do aparatury i uskuteczniono pomiar zawartości helu. Następnie wygrzano węgiel i doprowadzono aparat do poprzedniego stanu próżni, poczem wpuszczono znów około jednej trzeciej. Z resztą gazu postąpiono tak samo. Objętości porcyj gazu wpuszczone mierzono przez każdorazowe wyważenie naczynia poziomowego wraz ze zawartą w niem rtęcią. W ten sposób uzyskano gwarancję niezmienności warunków przy tych trzech pomiarach.

Pomiary manometryczne podane są w tablicy 24.

Jak widać z tej tablicy przyrost prężności nad węglem czynnym ustalił się dla próby I na 0.41, dla II na 0,393 a dla III na 0,29 *mm Hg*.

Ilość rtęci, która napłynęła do pipety podczas wpuszczania prób do

---

[1]) Gdyby się w pracach, które się kontynuuje, okazało, że jest to spowodowane stałemi właściwościami węgla aktywnego możnaby fakt ten uwzględnić wprowadzając np. podwyżkę 0.001 jako stałą korekcję do naszych cyfr procentowych.

[2]) Zbudowanej zresztą do celów wychodzących po za zakres tutaj referowany.

[3]) W. Jakób i St. Tołłoczko. Bull. Acad. Sciences de Cracovie. [A] 1911, str. 561.

aparatury wynosiła przy próbie I 2785 *gr*, przy próbie II 2655 *gr*, przy próbie III 2050 *gr*, razem 7490 *gr Hg*, która to ilość przy 18°*C* wypełniała pipetę. Normalna objętość pipety wynosi więc 552,7 cm^3. Tę objętość doprowadzono do równowagi z ciśnieniem atmosferycznem = 732,6 (ciśnienie własne) w 16,5°*C*. Zawierała ona więc 502,4 cm^3 gazu w normalnych warunkach.

Pierwsza porcja rtęci = 2785 *gr* posiadała temperaturę = 17,5°*C*, zajęła więc objętość 205,5 cm^3, wobec czego pozostały gaz zajmował 552,7—205,5 = 347,2 cm^3, a ponieważ przyjąć musiał temperaturę rtęci = 17,5°*C*, a doprowadzono go do równowagi z ciśnieniem atmosferycznem = 732,6, przeto posiadał objętość normalną = 314,5 cm^3, z czego wynika, że jako porcja I wypchnięta została normalna objętość gazu 502,4—314,5 = = 187,9 cm^3.

Przy wpuszczaniu drugiej porcji napłynęło do pipety 2355 *gr* rtęci, posiadającej $t = 18^0$ i stąd zajmującej 195,9 cm^3. Pozostała do dyspozycji dla gazu objętość 347,2—195,9 = 151,3 cm^3. Gaz w niej w $t = 18^0$ miał ciśnienie = 732 *mm Hg*, z czego dla próby III wypada objętość normalna 136,7 cm^3, a więc dla próby II 314,5—136,7 = 177,8 cm^3.

Z przyrostów ciśnienia nad węglem czynnym $p = 0{,}41$ dla I, 0,393 dla II i 0,29 dla III oraz z powyższych objętości (v) obliczają się procenty zawartości helu dla każdej z prób podług wzoru $\frac{100 \,.\, 129 \,.\, p}{760 - v}$ gdzie liczba 129 cm^3 jest objętością nad węglem czynnym. Po przeliczeniu otrzymujemy następujące liczby procentowe: dla próby I 0,0371%, dla próby II 0,0375%, a dla próby III 0,0368%.

Doświadczenie powyższe wykazuje, że przy zachowaniu jednakowych warunków aparatura reprodukuje wyniki pomiaru z wielką precyzją. Absolutne różnice zachodzące pomiędzy pomiarami pozostają poniżej 0,001 obliczanych procentów a w stosunku do całych podanych wartości wynoszą 1—2%, przyczem należy zważyć, że pomiarów tych dokonano z trzykrotnie mniejszemi niż zwykle objętościami.

Kalibrowanie, odgrywającej decydującą rolę przy obliczeniach, objętości od kurka *5* aż do manometru Mac Leod'a włącznie wykonano sposobem wolumenometrycznym. Ocięto rurkę *W* i wykalibrowano osobno (40,0 cm^3). Na jej miejsce wlutowano małe połączenie (1.5 cm^3) i ustawiając przy lekko zmniejszonem ciśnieniu poziom rtęci w naczyniu *R* raz na markę górną *p* raz znów na dolną *q* odczytywano ciśnienia. Z objętości $p - q$ (188 cm^3) i dwu odczytanych ciśnień (121,5 i 40 *mm Hg*) oblicza się przestrzeń nad węglem czynnym na 129.0 cm^3.

Ze względu na związek jakiego niektórzy dopatrują się pomiędzy rozpowszechnieniem helu a obecnością innych składników w gazach ziemnych,

szczególnie azotu, podajemy poniżej, w tablicach 1—12, analizy niektórych z badanych gazów przeprowadzone metodą Jaeger-Ubbelohde-Czakó przy zamknięciu gazów nad rtęcią [1]).

Wyniki naszych pomiarów podajemy sposobem tabelarycznym w tablicach 13—23. Każda z tych tablic zawiera daty odnoszące się do dwóch pomiarów dwóch różnych gazów. Kolumny cyfrowe dają obraz zmian stanów manometrycznych, cyfry w rubrykach *m*, *b*, *h* oznaczają w mm spadki poziomu rtęci wobec dowolnie przyjętego zera skali. Pod tablicami podajemy dane potrzebne do obliczeń, a więc całkowity przybytek prężności nad węglem czynnym zanurzonym w ciekłem powietrzu, objętość pipety z próbą, ciśnienie własne próby, odnośną temperaturę w stopniach Celsiusza i wynikający z obliczenia procent objętościowy nieskondensowanego i niezaabsorbowanego na węglu czynnym residuum helowego. Cyfry w rubrykach „m“ odpowiadają, jak już o tem była mowa z początku sumie częściowych prężności obecnych gazów trwałych i prężności par metanu skroplonego w baterji kondensacyjnej *K*. Cyfry te maleją w miarą przerzucania gazów z części kondensacyjnej aparatury do części absorbcyjnej, a temsamem w miarę odpompowywania par metanu z nad metanu ciekłego. Dzieje się to raz wobec usuwania zapasu gazów trwałych do części absorbcyjnej a powtóre z powodu spadku temperatury ciekłego metanu skutkiem parowania w próżni.

Podane wyniki oznaczeń helu nie zostały skorygowane względem zmiany objętości pochodzącej z oziębienia U-rurki *W* z węglem czynnym. Uchwycenie tej korekcji nie jest tak proste jakby się to na pierwszy rzut oka wydawać mogło, ponieważ należy uwzględnić właściwości węgla czynnego, który znajduje się w objętości chłodzonej i w tym stanie napojony jest nieznanemi ilościami zaadsorbowanych i skroplonych gazów, przedstawiając objętość różną od tej, która odpowiada samej substancji węglowej. Także i sprawa ustalenia się temperatury poniżej -100^0 w całej masie węgla czynnego wprowadza dalsze komplikacje. Schłodzenie się bowiem węgla do temperatury -100^0 przebiega prawie natychmiastowo, odtąd jednak schłodzenie dalsze do temperatury kąpieli chłodzącej trwa trzy do czterech godzin, przyczem zapewne wielką rolę odgrywa ciepło wywiązujące się skutkiem absorbcji [2]). Dla tego korekcji tej na razie nie wprowadzamy, czekając na wyniki dalszych doświadczeń, które są w toku. Zastosowanie tej korekcji nie wpłynie jednak na pewno na odpowiedź, którą dać należy na postawione na początku pytanie o techniczne widoki eksploatacji helu z naszych gazów ziemnych.

---

[1]) Analizy te wykonały pp. Eleonora Beck i Klara Kirschbaum do celów prac nad innym tematem.

[2]) Gehrts. Ann. d. Phys. 36. 995 (1011); cytowane podług: Dr. A. Goetz: Physik u. Technik d. Hochvakuums. Vieweg. Brunświg. 1926.

TABLICA I.

Gaz szybu „134“ Koncernu Dąbrowa w Bitkowie. — Pobrany 21. 2. 1925.

Czynności	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %
Objętość gazu	22·96	—	—
+ N_2	32·06	+ 9·10	—
Po absorbcji w *KOH*	31·30	— 0·76	3·31 % CO_2
Po absorbji w fosforze	31·08	— 0·22	0·92 „ O_2
Po spaleniu do 275°	31·08	—	0·00 „ H_2
Po absorbcji w *KOH*	31·08	—	0·00 „ CO
Po spaleniu w żarze	32·17	+ 1·09	4·75 „ C_2H_6*)
Po absorbcji w *KOH*	9·12	— 20·87	90·90 „ CH_4*)
Pozostałość	—	0·02	0·09 „
			99·97 %

TABLICA II.

Gaz szybu „Bank 18“ Koncernu „Dąbrowa-Karpaty“ w Borysławiu. — Pobrany 15. 5. 1925.

Oznaczenie:	I.			II.			Średnio
Czynności:	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	
Objętość gazu	20.69			20·70			•
+ N_2	31·15	+ 10·46		30·18	+ 9·48		
Po absorbcji w *KOH*	30·81	— 0·34	1·64	29·89	— 0·29	1·40	1·52 % CO_2
Po absorbcji w fosforze	30·80	— 0·01	0·05	29·89	—	—	0·03 „ O_2
Po spaleniu do 275°	30·80	—	—	29·89	—	—	— „ H_2
Po absorbcji w *KOH*	30·80	—	—	29·89	—	—	— „ CO
Po spaleniu w żarze	36·39	+ 5·59	27·02	35·79	+ 5·90	28·50	27·76 „ C_2H_6*)
Po absorbcji w *KOH*	10·46	— 25·21	71·29	9·48	— 26·31	70·09	70·69 „ CH_4*)
Pozostałość	—	—	—	—	—	—	— „ N_2
			100·00			99·99	100·00 %

*) Zawartość węglowodorów wyższych obliczono jako C_2H_6.

TABLICA III.

Gaz szybu „Gusher“ Tow. Akc. „Nafta“ w Bitkowie. — Pobrany 20. 5. 1926.

Oznaczenie / Czynności	I. Stan biurety w *ccm*	I. Różnica w *ccm*	I. Obliczenie w %	II. Stan biurety w *ccm*	II. Różnica w *ccm*	II. Obliczenie w %	Średnio
Objętość gazu	21·00	—	—	22·61	—	—	—
+ N_2	31·20	+ 10·20	—	35·90	+ 13·29	—	—
Po absorbcji w *KOH*	30·40	— 0·80	3·81	35·04	— 0·86	3·80	3·80 % CO_2
Po absorbcji w fosforze	30·00	— 0·40	1·90	34·59	— 0·45	1·99	1·94 „ O_2
Po spaleniu do 275°	30·00	—	—	34·59	—	—	— „ H_2
Po absorbcji w *KOH*	30·00	—	—	34·59	—	—	— „ *CO*
Po spaleniu w żarze	31·10	+ 1·10	5·24	35·80	+ 1·21	5·35	5·30 „ C_2H_6*)
Po absorbcji w *KOH*	11·00	— 20·10	85·24	14·13	— 21·67	85·14	85·19 „ CH_4*)
Pozostałość	—	0·80	3·81	—	0·84	3·72	3·76 „ N_2
			100·00			100·00	99·99 %

TABLICA IV.

Gaz szybu „Tadeusz“ S-ki Akc. „Galicja“ w Borysławiu. — Pobrany 30. 8. 1925.

Oznaczenie / Czynności	I. Stan biurety w *ccm*	I. Różnica w *ccm*	I. Obliczenie w %	II. Stan biurety w *ccm*	II. Różnica w *ccm*	II. Obliczenie w %	Średnio
Objętość gazu	15·46	—	—	16·17	—	—	—
+ N_2	26·55	+ 11·09	—	27·27	+ 11·10	—	—
Po absorbcji w *KOH*	26·37	— 0·18	1·16	27·06	— 0·21	1·29	1·22 % CO_2
Po absorbcji w fosforze	26·05	— 0·32	2·07	26·72	— 0·34	2·10	2·08 „ O_2
Po spaleniu do 275°	26·05	—	—	26·72	—	—	— „ H_2
Po absorbcji w *KOH*	26·05	—	—	26·72	—	—	— „ *CO*
Po spaleniu w żarze	32·29	+ 6·34	93·47	33·31	+ 6·59	93·20	93·34 „ węgl.
Po absorbcji w *KOH*	11·50	— 20·79	—	11·65	— 21·66	—	—
Pozostałość	—	0·51	3·30	—	0·55	3·40	3·35 „ N_2
			100·00			99·99	99·99 %

*) Zawartość węglowodorów wyższych obliczono jako C_2H_6.

TABLICA V.

Gaz szybu „Michał 5“ w Męcince Ski. Akc. „Nafta Borysławska w Polsce d. J. M. Waterkeyn“ w Krośnie. — Pobrany 24. 8. 1926.

Oznaczenie	I.			II.			Średnio
Czynności	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	
Objętość gazu	14·45	—	—	14·17	—	—	—
$+N_2$	27·60	+ 13·15	—	26·17	+ 12·00	—	—
Po absorbcji w *KOH*	27·60	—	—	26·17	—	—	— % CO_2
Po absorbcji w fosforze	27·60	—	—	26·17	—	—	— „ O_2
Po spaleniu do 275°	27·60	—	—	26·17	—	—	— „ H_2
Po absorbcji w *KOH*	27·60	—	—	26·17	—	—	— „ CO
Po spaleniu w żarze	29·78	+ 2·18	—	28·19	+ 2·02	—	—
Po absorbcji w *KOH*	13·65	— 13·95	96·54	12·48	— 13·69	93·61	96·58 „ węglow.
Pozostałość	—	0·50	3·46	—	0·48	3·39	3·42 „ N_2
			100·00			100·00	100·00%

TABLICA VI.

Gaz szybu „Michał 2“ w Męcince Ski. Akc. „Nafta Borysławska w Polsce d. J. M. Waterkeyn“ w Krośnie. — Pobrany 24. 8. 1926.

Oznaczenie	I.			II.			Średnio
Czynności	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	
Objętość gazu	14·54	—	—	15·02	—	—	—
$+N_2$	27·42	+ 12·88	—	27·64	+ 12·62	—	—
Po absorbcji w *KOH*	27·42	—	—	27·64	—	—	— % CO_2
Po absorbcji w fosforze	27·42	—	—	27·64	—	—	— „ O_2
Po spaleniu do 275°	27·42	—	—	27·64	—	—	— „ H_2
Po absorbcji w *KOH*	27·42	—	—	27·64	—	—	— „ CO
Po spaleniu w żarze	28·93	+ 1·51	—	29·19	+ 1·55	—	—
Po absorbcji w *KOH*	13·40	— 14·02	96·42	13·17	— 14·47	96·34	96·38 „ węglow.
Pozostałość	—	0·52	3·58	—	0·55	3·66	3·62 „ N_2
			100·00			100·00	100·00 %

TABLICA VII.

Gaz szybu „Gaz 6“ w Brzezówce „Zach. Małop. A. S. Naftowej i Gazowej“ w Polance. Pobrany 24. 8. 1926.

Czynności	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %
Objętość gazu	21·00	—	—
+ N_2	33·68	+ 12·68	—
Po absorbcji w *KOH*	33·68	—	— % CO_2
Po absorbcji w fosforze	32·13	— 1·55	7·38 „ O_2
Po spaleniu do 275°	32·13	—	— „ H_2
Po absorbcji w *KOH*	32·13	—	— „ CO
Po spaleniu w żarze	33·45	+ 1·32	—
Po absorbcji w *KOH*	18·70	— 13·43	63·95 „ węglow.
Pozostałość	—	6·02	28·67 „ N_2
			100·00 %

TABLICA VIII.

Gaz szybu „Winnica 3“ Koncernu „Dąbrowa-Karpaty“ w Krośnie. Pobrany 16. 9. 1926.

Oznaczenie	I.			II.			Srednio
Czynności	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	
Objętość gazu	15·49	—	—	14·74	—	—	—
+ N_2	30·56	+ 15·07	—	29·00	+ 14·26	—	—
Po absorbcji w *KOH*	30·46	— 0·10	0·65	28·89	— 0·11	0·74	0·70 % CO_2
Po absorbcji w fosforze	30·46	—	—	28·89	—	—	— „ O_2
Po spaleniu do 275°	30·46	—	—	28·89	—	—	— „ H_2
Po absorbcji w *KOH*	30·46	—	—	28·89	—	—	— „ CO
Po spaleniu w żarze	32·94	+ 2·48	—	31·44	+ 2·55	—	—
Po absorbcji w *KOH*	15·63	— 14·83	95·74	14·80	— 14·09	95·59	95·66 „ węgl.
Pozostałość	—	0·56	3·62	—	0·54	3·66	3·64 „ N_2
			100·01			99·99	100·00 %

TABLICA IX.

Gaz szybu „Krościenko Niżne 43“ Koncernu „Dąbrowa-Karpaty“ w Krośnie.
Pobrany 17. 9. 1926.

Oznaczenie	I.			II.			Średnio
Czynności	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	
Objętość gazu	16·8	—	—	15·12	—	—	—
$+N_2$	30·3	+13·5	—	29·57	+14·45	—	—
Po absorbcji w *KOH*	29·96	— 0·34	2·02	29·30	— 0·27	1·79	1·90% CO_2
Po absorbcji w fosforze	29·96	—	—	29·30	—	—	— „ O_2
Po spaleniu do 275°	29·96	—	—	29·30	—	—	— „ H_2
Po absorbcji w *KOH*	29·96	—	—	29·30	—	—	— „ *CO*
Po spaleniu w żarze	33·62	+ 3·66	—	32·59	+ 3·29	—	—
Po absorbcji w *KOH*	13·67	— 16·29	96·96	14·69	— 14·61	96·63	96·80 „ węglow.
Pozostałość	—	0·17	1·01	—	0·24	1·58	1·30 „ N_2
			99·99			100·00	100·00%

TABLICA X.

Gaz szybu „Krościenko Wyżne 6“ Koncernu „Dąbrowa Karpaty“ w Krośnie.
Pobrany 17. 9. 1926.

Oznaczenie	I.			II.			Średnio
Czynności	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	
Objętość gazu	14·65	—	—	15·68	—	—	—
$+N_2$	26·65	+12·00	—	28·38	+12·70	—	—
Po absorbcji w *KOH*	26·56	— 0·09	0·61	28·28	— 0·10	0·64	0·63 % CO_2
Po absorbcji w fosforze	26·56	—	—	28·28	—	—	— „ O_2
Po spaleniu do 275°	26·56	—	—	28·28	—	—	— „ H_2
Po absorbcji w *KOH*	26·56	—	—	28·28	—	—	— „ *CO*
Po spaleniu w ża ze	29·95	+ 3·39	—	31·87	+ 3·59	—	—
Po absorbcji w *KOH*	12·44	— 14·12	96·38	13·18	— 15·10	96·30	96·34 „ węglow.
Pozostałość	—	0·44	3·00	—	0·48	3·06	3·03 „ N_2
			99·99			100·00	100·00%

TABLICA XI.

Gaz szybu „Bank 19" Koncernu „Dąbrowa-Karpaty" w Borysławiu.
Pobrany 15. 5. 1925.

Oznaczenie	I.			II.			Średnio
Czynności	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	
Objętość gazu	20·98	—	—	21·88	—	—	—
+ N_2	30·70	+ 9·72	—	30·26	+ 8·38	—	—
Po absorbcji w *KOH*	30·57	— 0·13	0·62	30·12	— 0·14	0·64	0·63 % CO_2
Po absorbcji w fosforze	30·49	— 0·08	0·38	30·04	— 0·08	0·37	0·37 „ O_2
Po spaleniu do 275°	30·49	—	—	30·04	—	—	— „ H_2
Po absorbcji w *KOH*	30·40	— 0·09	0·43	29·97	— 0·07	0·32	0·37 „ CO
Po spaleniu w żarze	37·20	+ 6·80	32·41	37·09	+ 7·12	32·54	32·47 „ C_2H_6
Po absorbcji w *KOH*	9·85	27·35	65·54	8·54	— 28·55	65·40	65·47 „ CH_4
Pozostałość	—	0·13	0·62	0·16	0·16	0·73	0·67 „ N_2
			100·00			100·00	99·98 %

TABLICA XII.

Gaz szybu „Oleks 3" Koncernu „Dąbrowa-Karpaty" w Borysławiu.
Pobrany 15. 5. 1925.

Oznaczenie	I.			II.			Średnio
Czynności	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	Stan biurety w *ccm*	Różnica w *ccm*	Obliczenie w %	
Objętość gazu	22·46	—	—	22·39	—	—	—
+ N_2	30·90	+ 8·44	—	33·28	+ 10·89	—	—
Po absorbcji w *KOH*	30·81	— 0·09	0·40	33·20	— 0·08	0·36	0·38% CO_2
Po absorbcji w fosforze	30·71	— 0·10	0·45	33·10	— 0·10	0·45	0·45 „ O_2
Po spaleniu do 275°	30·71	—	—	33·10	—	—	— „ H_2
Po absorbcji w *KOH*	30·61	— 0·10	0·45	33·05	— 0·05	0·22	0·35 „ CO
Po spaleniu w żarze	39·13	+ 8·52	37·93	41·67	— 8·62	38·49	38·21 „ C_2H_6
Po absorbcji w *KOH*	8·45	— 30·68	60·73	10·90	+ 30·77	60·43	60·58 „ CH_4
Pozostałość	—	0·01	0·04	—	0·01	0·05	0·05 „ N_2
			100·00			100·00	100·02%

TABLICA XIII.

GAZ SZYBU: / Pobrany:	Bank 18. Koncernu „Dąbrowa-Karpaty“ 15/V 1925			Oleks 3. Koncernu „Dąbrowa-Karpaty“ 15/V 1925		
Barometry:	m.	b.	h.	m.	b.	h.
Stan barometrów po wpuszczeniu próby gazowej w *mm Hg*	46·3	9.0	8·4	42·5	9·0	8·0
Zmiany stanu barometrów przy przerzucaniu gazu do węgla czynnego:						
po zaczerpnięciu I	34·6	9·0	8·4	31·6	9·0	8·0
po przerzuceniu I	8·8	9·0	8·9	8·3	9·0	8·3
po zaczerpnięciu II	31·3	9·0	8·8	26·8	9·0	8·3
po przerzuceniu II	8.9	9·0	8·9	8·2	9·0	8·3
po zaczerpnięciu III	30·0	9·0	8·6	26·5	9·0	8·3
po przerzuceniu III	8·8	9·0	8·9	8·2	9·0	8·4
po zaczerpnięciu IV	30·0	9·0	8·7	25·3	9·0	8·3
po przerzuceniu IV	8·8	9·0	8·9	8·2	9·0	8·3
po zaczerpnięciu V	30·3	9·0	8·8	25·0	9·0	8·3
po przerzuceniu V	8·8	9·0	8·9	8·2	9·0	8·4
po zaczerpnięciu VI	31·8	9·0	8·9	25·3	9·0	8·3
po przerzuceniu VI	8·9	9·0	9·0	8·2	9·0	8·3
po zaczerpnięciu VII	31·2	9·0	8·9	25·3	9·0	8·3
po przerzuceniu VII	8·9	9·0	9·0	8·3	9·0	8·4
po zaczerpnięciu VIII	31·4	9·0	9·0	26·0	9·0	8·4
po przerzuceniu VIII	9·0	9·0	9·0	8·3	9·0	8·4

Całkowity przybytek prężności nad węglem czynnym	0·6	0·4
Objętość pipety z próbą	538·0 cm^3	539·9 cm^3
Ciśnienie własne próby	738·1 *mm Hg*	738·1 *mm Hg*
Temperatura	24^0	24^0
Górna granica zawartości helu	0·017%	0·011%

TABLICA XIV.

GAZ SZYBU: Pobrany:	Bank 19. Koncernu „Dąbrowa-Karpaty" 15/V 1925			Nr 6. Fimy Franco-Polonaise w Bitkowie nadesłany		
Barometry:	m.	b.	h.	m.	b.	h.
Stan barometrów po wpuszczeniu próby gazowej	40·0	8·0	7·0	26·3	4·5	3·5
Zmiany stanu barometrów przy przerzucaniu gazów do węgla czynnego:						
po zaczerpnięciu I	20·0	8·0	7·0	22·5	4·5	3·5
po przerzuceniu I	7·3	8·0	7·3	3·5	4·5	3·8
po zaczerpnięciu II	23·3	8·0	7·3	21·0	4·5	3·7
po przerzuceniu II	7·0	8·0	7·0	3·5	4·5	3·8
po zaczerpnięciu III	23·0	8·0	7·0	21·5	4·5	3·8
po przerzuceniu III	7·0	8·0	7·1	3·6	4·5	3·9
po zaczerpnięciu IV	23·5	8·0	7·1	21·5	4·5	3·9
po przerzuceniu IV	7·0	8·0	7·2	3·6	4·5	4·0
po zaczerpnięciu V	24·0	8·0	7·2	22·0	4·5	4·0
po przerzuceniu V	7·1	8·0	7·3	3·9	4·5	4·0
po zaczerpnięciu VI	24·5	8·0	7·4	22·2	4·5	4·0
po przerzuceniu VI	7·2	8·0	7·5	4·0	4·5	4·0
po zaczerpnięciu VII	24·3	8·0	7·5	22·6	4·5	4·0
po przerzuceniu VII	7·2	8·0	7·5	4·0	4·5	4·0

Całkowity przybytek prężności nad węglem czynnym	0·5 *mm Hg*	0·5 *mm Hg*
Objętość pipety z próbą	414·7 cm^3	419·2 cm^3
Ciśnienie własne próby	738·5 *mm Hg*	739·3 *mm Hg*
Temperatura	24^0	19^0
Górna granica zawartości helu	0·016%	0·017%

TABLICA XV.

GAZ SZYBU: Pobrany:	„Gusher" Ski Akc. „Nafta" w Bitkowie 19/V 1925			Daszawski z gazociągu w Drohobyczu 28/V 1925		
Barometry:	m.	b.	h.	m.	b.	h.
Stan barometrów po wpuszczeniu próby gazowej:	75·0	3·0	1·0	82·0	0	0·0
Zmiany stanu barometrów przy przerzucaniu gazów do węgla czynnego:						
po zaczerpnięciu I	65·0	3·0	1·0	70·0	0	0·0
po przerzuceniu I	1·5	3·0	1·0	0·0	0	0·0
po zaczerpnięciu II	61·0	3·0	1·0	68·0	0	0·0
po przerzuceniu II	1·5	3·0	1·4	0·2	0	0·2
po zaczerpnięciu III	62·0	3·0	1·4	67·0	0	0·2
po przerzuceniu III	1·5	3·0	1·8	0·2	0	0·2
po zaczerpnięciu IV	62·0	3·0	1·8	67·0	0	0·2
po przerzuceniu IV	1·5	3·0	1·8	0·3	0	0·3
po zaczerpnięciu V	63·0	3·0	1·8	67·0	0	0·3
po przerzuceniu V	1·5	3·0	1·8	0·3	0	0·4
po zaczerpnięciu VI	63·0	3·0	1·8	70·0	0	0·4
po przerzuceniu VI	1·5	3·0	1·8	0·4	0	0·5
po zaczerpnięciu VII	64·0	3·0	1·8	69·0	0	0·5
po przerzuceniu VII	1·5	3·0	1·8	0·45	0	0·5
po zaczerpnięciu VIII	64·0	3·0	1·8	68·0	0	0·5
po przerzuceniu VIII	1·5	3·0	1·8	0·5	0	0·5

Całkowity przybytek prężności nad węglem czynnym	0·8 *mm Hg*	0·5 *mm Hg*
Objętość pipety z próbą	538·0 cm^3	431·6 cm^3
Ciśnienie własne próby	750·2 *mm Hg*	758·2 *mm Hg*
Temperatura	18 °	22 °
Górna granica zawartości helu	0·021%	0·017%

TABLICA XVI.

GAZ SZYBU: Pobrany:	„Michał 5" Ski. Akc. Nafta Borysławska w Polsce D.J.M. Waterkeyn w Krośnie; w Męcince 24/VIII 1926			„Michał 2" Ski. Akc. Nafta Borysławska w Polsce D.J.M. Waterkeyn w Krośnie, w Męcince 24/VIII 1926		
Barometry	m.	b.	h.	m.	b.	h.
Stan barometrów przed rozpoczęciem badania:	0·0	1·0	0	0	0	0
Stan barometrów po wpuszczeniu próby gazowej:	69·5	1·0	0	78·5	0	0
Zmiany stanu manometrów przy przerzucaniu gazów do węgla czynnego:						
po zaczerpnięciu I	55·0	1·0	0	54·0	0	0
po przerzuceniu I	0	1·0	0	0	0	0
po zaczerpnięciu II	36·0	1·0	0	30·5	0	0
po przerzuceniu II	0	1·0	0	0	0	0
po zaczerpnięciu III	27·0	1·0	0	22·0	0	0
po przerzuceniu III	0	1·0	0	0	0	0
po zaczerpnięciu IV	16·0	1·0	0	19·0	0	0
po przerzuceniu IV	0	1·0	0	0	0	0
po zaczerpnięciu V	15·0	1·0	0	18·5	0	0
po przerzuceniu V	0	1·0	0	0	0	0
po zaczerpnięciu VI	15·0	1·0	0	18·0	0	0
po przerzuceniu VI	0	1·0	0	0	0	0

Górna granica zawartości helu, leży przy obu gazach poniżej czułości aparatury.

TABLICA XVII.

GAZ SZYBU: / Pobrany:	„Józef 1“ Galicyjskiego Tow. Naftowego „Galicja“ w Borysławiu 20/VIII 1925			„Tadeusz“ Galicyjskiego Tow. Naftowego „Galicja“ w Borysławiu 20/VIII 1925		
Barometry:	m.	b.	h.	m.	b.	h.
Stan barometrów przed wpuszczeniem próby gazowej:	4·0	5	4·0	4·8	5	4·8
Stan barometrów po wpuszczeniu próby gazowej:	34·5	5	4·0	47·6	5	4·8
Zmiany stanu barometrów przy przerzucaniu gazów do węgla czynnego:						
po zaczerpnięciu I	25·0	5	4·0	25·0	5	4·8
po przerzuceniu I	4·5	5	4·5	4·8	5	4·8
po zaczerpnięciu II	21·5	5	4·5	22·7	5	4·8
po przerzuceniu II	4·5	5	4·5	4·8	5	4·8
po zaczerpnięciu III	20·5	5	4·5	22·0	5	4·8
po przerzuceniu III	4·5	5	4·5	4·8	5	4·8
po zaczerpnięciu IV	20·0	5	4·5	22·0	5	4·8
po przerzuceniu IV	4·5	5	4·5	4·8	5	4·8
po zaczerpnięciu V	20·5	5	4·5	22·2	5	4·8
po przerzuceniu V	4·5	5	4·5	4·8	5	4·8
po zaczerpnięciu VI	20·5	5	4·5	22·5	5	4·8
po przerzuceniu VI	4·5	5	4·5	4·8	5	4·8

Całkowity przybytek prężności nad węglem czynnym	0·5 *mm Hg*	
Objętość pipety z próbą	550·0 *cm*^{3} *Hg*	
Ciśnienie własne próby	719·0 *mm Hg*	
Temperatura	20·5^0	
Górna granica zawartości helu	0·014%	leży poniżej czułości aparatury

TABLICA XVIII.

GAZ SZYBU: Pobrany:	Nr 134[1]) w Bitkowie Koncernu „Dąbrowa-Karpaty“ 21/II 1925			Gaz 3 w Jaszczwi „Zachodnio Małopolskiej Ski. Akc. Naftowej i Gazowej“ w Polance Próba I 24/VIII 1926			
Barometry:	m.	b.	h.	m.	b.	h.	Mac Leod.
Stan barometrów przed rozpoczęciem badania:	39·0	8·0	7·0	1·8	2·0	1·8	0·0001
Stan barometrów po wpuszczeniu próby gazowej:				80·0	2·0	1·8	
Zmiany stanu barom. przy przerzucaniu gazów do węgla czynnego:							
po zaczerpnięciu I	32·0	8·0	7·0	63·0	2·0	1·8	
po przerzuceniu I	7·0	8·0	7·1	1·9	2·0	1·8	0·045
po zaczerpnięciu II	30·0	8·0	7·0	30·5	2·0	1·8	
po przerzuceniu II	7·0	8·0	7·0	2·0	2·0	2·0	0·085
po zaczerpnięciu III	30·0	8·0	7·0	24·5	2·0	2·0	
po przerzuceniu III	7·0	8·0	7·1	2·0	2·0	2·0	0·14-0·13[2])
po zaczerpnięciu IV	30·0	8·0	7·1	22·0	2·0	2·0	
po przerzuceniu IV	7·1	8·8	7·2	2·0	2·0	2·0	0·13
po zaczerpnięciu V	30·2	8·0	7·2	23·0	2·0	2·0	
po przerzuceniu V	7·2	8·0	7·3	2·0	2·0	2·0	0·13
po zaczerpnięciu VI	30·3	8·0	7·3				
po przerzuceniu VI	7·3	8·0	7·4				

Całkowity przybytek prężności nad węglem czynnym	0·4	0·2; 0·13 *mm Hg*
Objętość pipety z próbą	538 *cm*³	412·6 *cm*³
Ciśnienie własne próby	738·5 *mm Hg*	753·3 *mm Hg*
Temperatura	24⁰ C	18⁰
Górna granica zawartości helu	0·016 %	0·009 %; 0·0057 %

[1]) Szyb później uległ zniszczeniu przez pożar. [2]) t. j. poniżej czułości aparatury.

[2]) Po uzupełnieniu ciekłego powietrza w naczyniu przy węglu czynnym.

TABLICA XIX.

GAZ SZYBU	„Gaz 3“				„Gaz 3“			
Pobrany:	Próba II				Próba III			
Barometry:	m	b	h	Mac Leod	m	b	h	Mac Leod
Stan barometrów przed rozpoczęciem badania:	1·9	2·0	2·0	0·13	2·1	2·0	2·2	0·28
Stan barom. po wpuszczeniu próby gazowej:	81·0	2·0	2·0		72·0	2·0	2·2	
Zmiany stanu barom. przy przerzucaniu gazów do węgla czynnego:								
po zaczerpnięciu I	54·0	2·0	2·0		58·0	2·0	2·2	
po przerzuceniu I	2·1	2·0	2·2	0·22	2·3	2·0	2·4	0·31
po zaczerpnięciu II	38·0	2·0	2·2		34·0	2·0	2·4	
po przerzuceniu II	2·1	2·0	2·2	0·255	2·2	2·0	2·4	0·4
po zaczerpnięciu III	28·5	2·0	2·2		26·0	2·0	2·4	
po przerzuceniu III	2·1	2·0	2·2	0·27	2·3	2·0	2·5	0·5
po zaczerpnięciu IV	25·0	2·0	2·2		26·0	2·0	2·5	• [1]
po przerzuceniu IV	2·1	2·0	2·2	0·28	2·2	2·0	2·4	0·41
po zaczerpnięciu V	25·0	2·0	2·2		26·0	2·0	2·4	
po przerzuceniu V	2·1	2·0	2·2	0·32 [1] 0·292	2·2	2·0	2·4	0·42
po zaczerpnięciu VI	25·0	2·0	2·2		26·0	2·0	2·3	
po przerzuceniu VI	2·1	2·0	2·2	0·28	2·2	2·0	2·4	0·44

Całkowity przybytek prężności nad węglem czynnym	0·2; 0·15 *mm Hg*	0·2; 0·16 *mm Hg*
Objętość pipety z próbą	405·1 cm^3	431·6 cm^3
Ciśnienie własne próby	763·3 *mm Hg*	760·3 *mm Hg*
Temperatura	18^0	18^0
Górna granica zawartości helu	0·009%; 0·0067%	0·008%; 0·0067%

[1]) Uzupełniono ciekłe powietrze przy naczyniu z węglem Ostrejki.

TABLICA XX.

GAZ SZYBU: / Pobrany:	„Michał 3" w Męcince Ski. Akc. „Nafta Borysławska w Polsce" I. J. M. Waterkeyn w Krośnie 24/VIII 1926				Gaz 6. w Brzezówce Zachodnio Małopolskiej Ski. Akc. Naftowej i Gazowej w Polance 24/VIII 1926		
Barometry:	m.	b.	h.	Mac Leod	m.	b.	Mac Leod
Stan barometrów przed rozpoczęciem badania:	0·5	0·5	0·5	0·0005	1·0	1·0	0·0001
Stan barometrów po wpuszczeniu próby gazowej:	82·5	0·5	0·5		454·0	1·0	
Zmiany stanu bar. przy przerzucaniu gazów do węgla czynn.:							
po zaczerpmięciu I	57·0	0·5	0·5		1·3	1·0	0·035
po przerzuceniu I	0·5	0·5	0·8	0·07	272·1	1·0	
po zaczerpnięciu II	33·0	0·5	0·8		1·4	1·0	0·085
po przerzuceniu II	0·8	0·5	1·0	0·13	178·0	1·0	
po zaczerpnięciu III	25·0	0·6	1·0		1·5	1·0	0·1
po przerzuceniu III	0·8	0·6	1·0	0·15	96·0	1·0	
po zaczerpnięciu IV	23·0	0·6	1·0		1·7	1·0	0·19
po przerzuceniu IV	0·8	0·6	1·0	0·16 0·13[1])	65·0	1·0	
po zaczerpnięciu V	25·0	0·6	1·0		1·6	1·0	0·33
po przerzuceniu V	0·9	0·6	1 0	0·13	43·0	1·0	
po zaczerpnięciu VI	25·0	0·6	1·0		1·6	1·0	0·45
po przerzuceniu VI	1·0	0·6	1·1	0·13			0·28[1])

Całkowity przybytek prężności nad węglem czynnym	0·5; 0·13 *mm Hg*	0·28 *mm Hg*
Objętość pipety z próbą	443·2 cm^3	488·1 cm^3
Ciśnienie własne próby	749·0 *mm Hg*	743·8 *mm Hg*
Temperatura	18·1^0	18·0^0
Górna granica zawartości helu	0·021%; 0·0054%	0·0089 %

[1]) Po uzupełnieniu ciekłego powietrza przy naczyniu z węglem czynnym.

TABLICA XXI.

GAZ SZYBU: Pobrany:	„Sądkowa 1“. Koncern „Dąbrowa-Karpaty“ w Krośnie 16/IX 1926			„Dobrucowa 4“. Koncern „Dąbrowa-Karpaty“ w Krośnie 16/IX 1826		
Barometry:	m.	b.	Mac Leod	m.	b.	Mac Leod
Stan barometrów przed rozpoczęciem badania	0	0	0·00005	0	0	0·00005
Stan barometrów po wpuszczeniu próby gazowej:	69·0	0		74·0	0	
Zmiany stanu manometrów przy przerzucaniu gazów do węgla czynnego:						
po zaczerpnięciu I	47·5	0		61·0	0	
po przerzuceniu I	0	0	0·08	0	0	0·12
po zaczerpnięciu II	33·0	0		27·0	0	
po przerzuceniu II	0	0	0·125	0	0	0·13
po zaczerpnięciu III	27·0	0		28·0	0	
po przerzuceniu III	0	0	0·14	0	0	0·135
po zaczerpnięciu IV	27·0	0		29·0	0	
po przerzuceniu IV	0	0	0·14	0	0	0·14
po zaczerpnięciu V				29·0	0	
po przerzuceniu V				0	0	0·14

Całkowity przybytek prężności nad węglem czynnym	0·14 *mm Hg*	0·14 *mm Hg*
Objętość pipety z próbą	441·8 cm^3	412·4 cm^3
Ciśnienie własne próby	758·7 *mm Hg*	754·7 *mm Hg*
Temperatura	18°	18°
Górna granica zawartości helu	0·0057%	0·0062%

TABLICA XXII.

GAZ SZYBU: Pobrany:	„Brzezówka 2“ Koncernu „Dąbrowa-Karpaty“ w Krośnie 16/IX 1926			„Winnica 3“ Koncernu „Dąbrowa-Karpaty“ w Krośnie 16/IX 1926		
Barometry:	m.	b.	Mac Leod.	m.	b.	Mac Leod.
Stan barometrów przed rozpoczęciem badania:	1·0	1·4	0·0001	1·7	2·0	0·0001
Stan barometrów po wpuszczeniu próby gazowej:	92·0	1·4		94·0	2·0	
Zmiany stanu manometrów przy przerzucaniu gazów do węgla czynnego:						
po zaczerpnięciu I	71·0	1·4		72·0	1·0	
po przerzuceniu I	1·0	1·1	0·1	1·3	2·0	0·08
po zaczerpnięciu II	40·0	1·1	[1])	45·0	2·0	
po przerzuceniu II	1·0	1·1	0·16	1·3	2·0	0·15
po zaczerpnięciu III	27·0	1·1		35·0	2·0	
po przerzuceniu III	1·0	1·1	0·19	1·3	2·0	0·17[1]) 0·16
po zaczerpnięciu IV	23·0	1·2		33·0	2·0	
po przerzuceniu IV	1·0	1·3	0·20	1·4	2·0	0·16
po zaczerpnięciu V	22·5	1·5		34·0	2·0	
po przerzuceniu V	1·0	1·5	0·20	1·4	2·0	0·16
po zaczerpnięciu VI	23·0	1·5				
po przerzuceniu VI	0·9	1·5	0·20			

Całkowity przybytek prężności nad węglem czynnym	0·2 *mm Hg*	0·16 *mm Hg*
Objętość pipety z próbą	529·3 cm^3	534·6 cm^3
Ciśnienie własne próby	756·8 *mm Hg*	758·8 *mm Hg*
Temperatura	17·8°	19·0°
Górna granica zawartości helu	0·0069 %	0·0055 %

[1]) Uzupełniono ciekłe powietrze przy naczyniu z węglem Ostrejki.

TABLICA XXIII.

GAZ SZYBU: Pobrany:	„Krościenko-Wyżne 6“ Koncernu „Dąbrowa-Karpaty“ w Krośnie 17/9 1926			„Krościenko Niżne 43“ Koncernu „Dąbrowa-Karpaty“ w Krośnie 17/9 1926		
Barometry:	m.	b.	Mac Leod.	m.	b.	Mac Leod.
Stan barometrów przed rozpoczęciem badania:	0·5	0	0·00005	1·0	0	0·00005
Stan barometrów po wpuszczeniu próby gazowej:	76·0	0		63·0	0	
Zmiany stanu manometrów przy przerzucaniu gazów do węgla czynnego:						
po zaczerpnięciu I	54·0	0		47·0	0	
po przerzuceniu I	0·5	0	0·06	1·1	0	0·025
po zaczerpnięciu II	35·0	0		37·0	0	
po przerzuceniu II	0·4	0	0·074	1·4	0	0·05
po zaczerpnięciu III	30·0	0		36·0	0	
po przerzuceniu III	0·5	0	0·1	1·4	0	0·05
po zaczerpnięciu IV	30·0	0		37·0	0	
po przerzuceniu IV	0·5	0	0·1	1·4	0	0·05

Całkowity przybytek prężności nad węglem czynnym	0·1 *mm Hg*	0·05 *mm Hg*
Objętość pipety z próbą	526·6 cm^3	562·5 cm^3
Ciśnienie własne próby	761·3 *mm Hg*	751·3 *mm Hg*
Temperatura	18·5°	18·5°
Górna granica zawartości helu	0·0034%	0·0017%

TABLICA XXIV.

Pomiar kontrolny	Gaz szybu Winnica 3 z dodatkiem helu z torjanitu. 3 próby z jednej pipety.						
	Próba I			Próba II			Próba III
Barometry:	m.	b.	Mac Leod.	m.	b.	Mac Leod.	Mac Leod.
Stan barometrów przed rozpoczęciem badania:	0	0	0·00005	0	0	0·00005	0·00005
Stan barometrów po wpuszczeniu próby gazowej:	127·0	0		104·0	0		
Zmiany stanu bar. przy przerzucaniu gazów do węgla czynnego:							
po zaczerpnięciu I	112·0	0		84·0	0		
po przerzuceniu I	0	0	0·3	0	0	0·24	0·16
po zaczerpnięciu II	71·0	0		73·0	0		
po przerzuceniu II	0	0	0·35	0	0	0·33	0·27
po zaczerpnięciu III	68·0	0		69·0	0		
po przerzuceniu III	0	0	0·41	0	0	0·36	0·28
po zaczerpnięciu IV	65·0	0		66·0	0		
po przerzuceniu IV	0	0	0·41	0	0	0·365	0·285
po zaczerpnięciu V	64·0	0		60·0	0		
po przerzuceniu V	0	0	0·41	0	0	0·39	0·29
po zaczerpnięciu VI				54·0	0		
po przerzuceniu VI				0	0	0·395	0·29
po zaczerpnięciu VII				46·0	0		
po przerzuceniu VII				0	0	0·393	0·29

	Próba I	Próba II	Próba III
Całkowity przybytek prężności nad węglem czynnym	0·41 *mm Hg*	0·393 *mm Hg*	0·29 *mm Hg*
Objętość (normalna) porcji	187·9 cm^3	1·778 cm^3	136·7 cm^3
G. gran. zawartości helu	0·0371%	0·0375%	0·0368%

Zestawienie wyników:

Zbadano 20 prób bardziej charakterystycznych polskich gazów ziemnych, pochodzących z podkarpackich zagłębi, jako to borysławsko-tustanowickiego, bitkowskiego, daszawskiego i krośnieńsko-jasielskiego. Wyniki tych pomiarów ujęte są w poniżej podanej tablicy:

TABLICA XXV.

SERJA I.

Tabl.	Właściciel	Nazwa szybu	Data pobrania	% obj. zawart. helu.
	GAZY BORYSŁAWSKIE			
13	Dąbrowa	Bank 18	15/V 1925	0·017% helu
13	„	Oleks 3	„	0·011 „ „
14	„	Bank 19	„	0·016 „ „
17	Galicja	Józef I	20/VIII 1925	0·014 „ „
17	„	Tadeusz	„	0·000 „ „
	GAZY BITKOWSKIE			
18	Dąbrowa	134	21/II 1925	0·016% helu
14	Franco-polon.	VI	nadesłany	0·017 „ „
15	Nafta	Gusher	19/V 1925	0·021 „ „
	GAZY DASZAWSKIE			
15	Z gazociągu w Drohobyczu		28/V 1925	0·017% helu
	GAZY ZACHODNIE			
16	Nafta Borysławska w Polsce	Michał 5	24/VIII 1926	0·0% helu
16	„	Michał 2	„	0·0 „ „

SERJA II.

Tabl.	Właściciel	Nazwa szybu	Data pobrania	% obj. zawart. helu.
20	Nafta Borysławska w Polsce	Michał 3	24/VIII 1926	0·0054 % helu
18	Zachodn. Małopol. S. A. Naft. i Gazowa (Polanka)	Gaz 3	„	0·0057 „ „
20	Zachodn. Małopol. S. A. Naft. i Gazowa (Polanka)	Gaz 6	„	0·0084 „ „
22	Dąbrowa (Krosno)	Winnica 3	16/IX 1966	0·0055 „ „
22	„	Brzezówka 2	„	0·0069 „ „
21	„	Sądkowa 1	„	0·0057 „ „
21	„	Dobrucowa 4	„	0·0062 „ „
23	„	Krościenko Wyżne	17/IX 1926	0·0034 „ „
23	„	Krościenko Niżne	„	0·0017 „ „

Z badań powyższych wynika:

1-o. Prawie wszystkie gazy ziemne polskie wykazują obecność helu.

2-o. Zawartość występującego helu pozostaje wszędzie znacznie poniżej 0.05% [1]).

3-o. Z zestawienia wyników odnosi się wrażenie, że zawartość helu na Podkarpaciu wzrasta wraz z posuwaniem się w kierunku wschodnim.

Z II. Instytutu Chemicznego Uniwersytetu J. K. we Lwowie.

Résumé.

Les auteurs ont analysé vingt échantillons caractéristiques de gaz pétrolifères polonais provenant des bassins carpathiens Borysław-Tustanowice, Bitków, Daszawa et Krosno-Jasło, et ils donnent les résultats de ce travail dans le tableau 25.

Il en ressort ce qui suit:

1) Presque tous les gaz pétrolifères polonais dénotent la présence du hélium.

2) Il s'y trouve partout en une quantité moindre que 0,05%.

3) Les résultats obtenus semblent prouver un accroissement du hélium proportionnel à la situation plus ou moins orientale du terrain dont ces gaz ont été pris.

II. Institut Chimique de l'Université Jean Casimir à Lwów.

ZE SPRAW ORGANIZACYJNYCH, GOSPODARCZYCH I HANDLOWYCH.

W sprawie żywotności naszego przemysłu chemicznego.

Truizmem gospodarczym byłoby dziś przekonywanie o wielkiej doniosłości dla kraju i niezbędnej dla Państwa konieczności posiadania własnego przemysłu chemicznego. Świadomość ta przeniknęła bodaj dostatecznie głęboko do najszerszych warstw myślącego społeczeństwa, utrwalając w niem przeświadczenie o istotnem znaczeniu wytwórczości chemicznej. Nie jest też dla nikogo tajemnicą, że przemysł nasz opiera się w Polsce na trwałych podstawach bogactw naturalnych kraju.

Natomiast wśród najpoważniejszych nawet przedstawicieli wytwórczości chemicznej słyszeć się czasem dają głosy powątpiewania o sile żywotnej, napięciu energji, a zwłaszcza zdolności rozwojowej polskiego przemysłu chemicznego. Istotnie, do pesymistycznych wniosków doprowadzić mogłoby

[1]) Na Zjeździe Fizyków Polskich, który odbył się we Lwowie we wrześniu 1926 r. Prof. Dr. Konstanty Zakrzewski wygłosił krótki komunikat, z którego wynikało, że w badaniach swych, przeprowadzonych w instytucie fizycznym Uniwersytetu Jagiellońskiego, wykazał również drobne ilości helu w polskich gazach ziemnych. Bliższe szczegóły tej pracy nie są nam znane, gdyż, o ile nam wiadomo, nie ukazały się dotąd w druku.

zestawienie liczb, charakteryzujących polski i sąsiedni nam niemiecki przemysł chemiczny. Ilość robotników 18-krotnie wyższa (360.000 i 20.000), eksport prawie 25 razy większy (w r. 1925 — 932 miljony marek i 36,5 miljona złotych), ilość zużytej energji bez porównania potężniejsza i t. d. — to wszystko argumenty, zdające się świadczyć na niekorzyść naszą.

Czy jednak istotnie stan i rozwój wytwórczości polskiej uprawniają do stawiania pesymistycznych wniosków? Czyż nie osiągnęliśmy żadnych zdobyczy, nie dokonaliśmy żadnych ulepszeń, nie wspięliśmy się ani o jeden szczebel wyżej — aby śmiało i otwarcie stawić czoło defetyzmowi? Czy bilans lat ubiegłych daje nam w ostatecznym rezultacie straty — miast dochodów? Jeśli — „ku pokrzepieniu serc“ rozważyć wyniki działalności przemysłu chemicznego choćby tylko za jeden ubiegły rok 1926 — to osiągnięte w tym krótkim okresie czasu rezultaty przekonają o wielkiej sile żywotnej i żywiołowym rozpędzie rodzimej naszej produkcji chemicznej.

Bo istotnie, nie obciążając zresztą balastem cyfr tej dorywczej notatki, stwierdzić jednak trzeba, że nasza wytwórczość chemiczna rozszerza się z roku na rok. Wszak produkcja superfosfatu, rosła stopniowo od 100.000 ton w r. 1922 poprzez 150 i 180.000 t. rocznie, aby w r. 1925 osiągnąć liczbę przekraczającą 240.000 t.; produkcja sztucznego jedwabiu z 60.000 *kg* w r. 1921 wzrosła do 630.000 *kg* w r. 1925 i przeszło miljona w r. 1926; wytwórczość azotniaku z 24.000 t. w r. 1922 — do 85.000 w r. 1925; wydobycie soli potasowych z 15.600 t. w r. 1921 do 189.000 t. w r. 1925 i t. d.

Rok 1926 przyniósł wytwórczości chemicznej cały szereg momentów, nie fragmentarycznego zgoła lecz ogólnego i podstawowego znaczenia. I znów nie chcemy analizować szczegółowo wagi ich i istoty. Wystarczy szkicowe narzucenie faktów, migawkowy zaledwie przegląd — aby zorjentować się w ich niecodziennej doniosłości.

Uruchomienie produkcji żelazokrzemu, mieszanych nawozów azotowo-fosforowych, wodorotlenku potasowego, kalafonji jasnej, dalszych nitrozwiązków aromatycznych, kwasu salicylowego i jego soli, związków chromowych, słomki i włosia z sztucznego jedwabiu, płyt fotograficznych — oto nowe dziedziny, w których działać począł przemysł chemiczny w roku ubiegłym.

Wznoszenie gmachu Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie, budowa zakładu koncentracyjnego w Kałuszu i wielkiej wytwórni sztucznej wełny wiskozowej w Tomaszowie, ostateczne dojrzenie do technicznego urzeczywistnienia produkcji albuminu z łubinu — oto konkretnie rozpoczęte lub kontynuowane prace, których zakończenia spodziewać się trzeba w najbliższej przyszłości.

Dotarcie pod Inowrocławiem do pokładów soli kamiennej, uskutecznione drogą wytężonego i godnego podziwu wysiłku wiercenia szybu przez zamrażane warstwy wody; odkrycie nowych pokładów soli kamiennej pod

Kołomyją; odnalezienie złóż fosforytów 20%-owych w okolicach Sandomierza — to nowe nasze bogactwa kopalne.

Obniżenie kosztów ogólnych w szeregu przedsiębiorstw, znaczna poprawa wydajności, zmniejszenie ilości materjałów surowych i konsumowanej energji na jednostkę wytworu — to rezultaty rozumnego stosowania w praktyce zasad naukowej organizacji.

Czyż wobec takiego bilansu — ledwie w ogólnych rzutach naszkicowanego — może się ostać małej wiary powątpiewanie w ostateczny efekt pracy twórczej na niwie polskiej wytwórczości chemicznej? A walka konkurencyjna z przemysłem najbliższych naszych zachodnich sąsiadów, pozwoli na większe jeszcze stężenie i zespolenie, gdy takie rezultaty daje tylko rok jeden, i to w okresie ciężkich zmagań i nieustalonych warunków gospodarczych.

Z niezłomną wiarą w przyszłość, opartą wszak na pozytywnych, realnych wynikach dotychczasowej pracy, rozrastać się musi nieustannie polski przemysł chemiczny.

Tadeusz Zamoyski.

Wydawca: **„Chemiczny Instytut Badawczy“, Warszawa.**
Redaktor odpowiedzialny: **Prof. Dr. Kazimierz Kling.**

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
pod zarządem Józefa Ziembińskiego.